

**Vliv podzemní vody na kvalitu odtoku
v krystalinických oblastech v éře ustupující kyselé
depozice**

Doktorandská disertační práce

Lucie Erbanová

*Útvar geochemie
Česká geologická služba
Praha*

*Ústav hydrogeologie, inženýrské geologie a užití geofyziky
Přírodovědecká fakulta
Univerzita Karlova v Praze*

Školitel: Doc. RNDr. Zbyněk Hrkal, Csc.

Praha, květen 2008

Poděkování

V první řadě bych chtěla poděkovat svému školiteli, Doc. RNDr. Zbyňku Hrkalovi, Csc. za jeho podporu ve snaze dokončit doktorandské studium, a také za mnoho užitečných rad při interpretaci výsledků.

Nesmírně si cením odborných rad Pavla Kráma a jeho ochoty poskytnout mi data z dlouhodobého sledování vod na malých povodích, na kterých odvedl obrovský kus práce, a bez kterých by se tato práce nedala uskutečnit.

Od srdce také děkuji Daně Fottové za poskytnutí dat z malých povodí. Díky její nesmírné obětavosti při správě GEOMONU, sítě malých povodí v České republice, byla tato studie umožněna.

Za norská data velice děkuji institucím NIVA a NILU, které bez nároku na odměnu poskytly výsledky z jejich monitoringu malých povodí.

Velmi oceňuji ochotu Doc. Ing. Josefa Buchteleho CSc. pomáhat mi s hydrologickým modelem SAC-SMA při modelování srážko-odtokových poměrů na malých povodích.

V neposlední řadě patří poděkování i mému nadřízenému a kolegovi RNDr. Martinu Novákovi, CSc. za jeho ochotu podporovat mé vědecké úsilí, a neméně pak za prostor pro psaní této práce.

Abstrakt

Horské říčky v krystalinických oblastech českého pohraničí, které bývají zdrojem kvalitní pitné vody, byly v minulém století vystaveny kyselé depozici z průmyslových emisí. Cílem studie bylo zhodnotit roli podzemních vod při tvorbě odtoku a jejich význam pro zmírnění dopadů kyselé depozice v těchto tocích.

Současná kvalita vody v říčkách byla srovnána se stavem v době ustupující kyselé depozice. Podzemní voda celoročně přináší z puklinového kolektoru do povrchového odtoku bazické kationty uvolněné zvětráváním horniny. Tím udržuje určitou úroveň alkality vody v řece. Základní odtok není dotován jen podzemní vodou, je také doplňován vodami z mělkých pater povodí (mělká podzemní zóna, půdní voda). Kolísající množství mělkých kyselějších vod způsobuje kolísající kyselinovou neutralizační kapacitu (KNK) základního odtoku. Chemismus základního odtoku tedy není stabilní, jak se obvykle uvažuje, a proto nemá ani přesné hranice. pH základního odtoku však stabilní zůstává. Alkalická podzemní voda (kladná KNK) konzumací H^+ stabilizuje pH v procesu podobném titraci. Kyselá podzemní voda (záporná KNK) naopak postrádá tlumící kapacitu, a pH odtoku kolísá, stejně jako hodnota KNK. Prudký nárůst koncentrací H^+ v odtoku nastane, když objem kyselější mělké vody převáží nad objemem podzemní vody. Pufrační kapacita podzemní vody se vyčerpá, a pH vody je výsledkem poměrů, v jakých se různě kyselé vody mísí. Tato změna se kryje s koncem období základního odtoku a nástupem období srážek nebo tání sněhu doprovázených přechodnou acidifikací. Na povodích s kyselou podzemní vodou je rozdíl mezi těmito dvěma obdobími setřen. Koncentrace H^+ v odtoku se v době hydrologických událostí zdvojnásobí až trojnásobí. Intenzita přechodné acidifikace je ale závislá na množství a kvalitě podzemní vody, a také na kvalitě vod, se kterými se podzemní vody mísí.

Množství podzemní vody velkou měrou závisí na litologii a geometrii puklinového systému. Na povodích tvořených rulou tvoří podzemní vody 40 až 50% odtoku i v době hydrologických událostí. Převaha podzemní vody v odtoku může proto přetrvat, a přechodná acidifikace se ani nemusí projevit, nebo může mít mírnější průběh. Intenzita přechodné acidifikace je mnohem větší na granitových či serpentinitových povodích, kde podzemní vody při hydrologických událostech tvoří jen necelou čtvrtinu odtoku. Kvalita podzemní vody je závislá na obsahu alkálií v hornině, ale také na dalších podmínkách, jako jsou hustota puklinového systému, geomorfologie či velikost povodí. Vliv aniontů z kyselé depozice zhoršuje kvalitu podzemních i povrchových vod. V současné době dochází na většině povodí k poklesu koncentrací síranů a dusičnanů a růstu KNK. To je známkou postupné revitalizace podzemních i povrchových vod postižených kyselou depozicí.

Abstract

Surface waters from crystalline areas are a significant easily accessible source of drinking water. However, these areas often experienced high loads of acids from atmospheric deposition over the last century. Degradation of soils and surface waters occurred subsequently, especially in areas built of rocks vulnerable to acidification. The main objectives were to quantify the role that groundwaters play during streamflow generation and to evaluate the rate that groundwaters control stream water chemistry. The present-day quality of groundwaters and surface waters was compared with the quality at the period of easing atmospheric deposition.

Groundwater brings base cations released by bedrock weathering into streamflow enhancing streamwater alkalinity at all flow levels. During baseflow conditions, streamflow was predominantly supplied with groundwater from deeper fractured bedrock. However, groundwater runoff is supplemented by water from shallower catchment reservoirs (shallower fractured bedrock, soils and overland flow). Thus, the chemistry of baseflow is not as invariable as usually considered. The acid neutralizing capacity (ANC) of stream water was correlated with the amount of more acid waters. To the contrary, the pH of streamflow was stable during baseflow conditions. Alkaline groundwaters (positive ANC) consumed transient increase in H^+ ions in a process similar to titration and stabilized the pH of baseflow. H^+ concentrations started to increase when the volume of shallower waters exceeded deeper groundwaters. Then, groundwaters ceased to buffer an influx of acid waters resulting in episodic acidification. A moment when shallower waters started to dominate, groundwaters launched the transition from baseflow to stormflow conditions (episodic acidification). Acid groundwaters (negative ANC) are not able to consume H^+ ions from fluctuating shallow acidic waters, and baseflow pH fluctuated along with ANC. Hence, there is no sharp difference in acidity between baseflow and episodic acidification in such streams.

The pH of stormflow is controlled by the mixing rates. Streamflow H^+ usually increased 2 to 3 times during episodic acidification. Intensity of episodic acidification was dependent on the quantity and quality of deeper and shallower waters. Lithology primarily controlled the rate of groundwater runoff. Groundwaters supplied 40 to 50% of stormflow on gneiss and 25% on granitic bedrock. Thus, whereas episodic acidification on gneiss might not necessarily occur, granitic catchments surely experience high-intensity acidification. Alkaline bedrocks in connection with favorable factors controlling water/rock interaction (fracture zone density, geomorphology and catchment size) produce high ANC groundwaters. On the other hand, sulfates suppressing ANC displayed declining concentrations in polluted stormflow and baseflow accompanied by increasing ANC. There is no doubt that acidified ecosystems have started to recover.

Obsah

| | |
|---|-----------|
| SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK | 7 |
| ÚVOD | 8 |
| CÍLE STUDIE: | 9 |
| PŘEHLED LITERATURY | 10 |
| HISTORIE EMISÍ | 10 |
| VZNIK SILNÝCH MINERÁLNÍCH KYSELIN V OVZDUŠÍ | 11 |
| ZMĚNY CHEMISMU DEPOZICE POD KORUNAMI STROMŮ | 12 |
| TVORBA ODTOKU | 13 |
| ACIDOBAZICKÉ PROCESY V PŮDĚ | 15 |
| <i>Acidobazické procesy ve svrchním organickém horizontu</i> | 17 |
| HODNOCENÍ KVALITY VODY ZÍSKANÉ PRŮSAKEM V PŮDĚ A HORNINĚ | 18 |
| PERIODICKÉ SEZÓNÍ ZMĚNY CHEMISMU VODY V ODTOKU | 20 |
| ODLIŠENÍ CHRONICKÉ ANTROPOGENNÍ A PŘIROZENÉ PŘECHODNÉ ACIDIFIKACE | 20 |
| NÁSLEDKY KYSELÉHO DEŠTĚ V ČR | 22 |
| STRUČNÝ PŘEHLED DOPADŮ KYSELÉ DEPOZICE VE SKANDINÁVII | 24 |
| NÁVRAT POVRCHOVÝCH VOD K PŮVODNÍ KVALITĚ | 25 |
| CHARAKTERISTIKA A VÝBĚR POVODÍ | 26 |
| METODIKA PRÁCE | 31 |
| ODBĚRY VZORKŮ A JEJICH CHEMICKÁ ANALÝZA | 31 |
| <i>Malá povodí síť GEOMON v České republice</i> | 31 |
| <i>Povodí v Norsku</i> | 32 |
| STATISTICKÉ METODY ZPRACOVÁNÍ DAT | 33 |
| METODA SEPARACE CELKOVÉHO ODTOKU DO ODTOKOVÝCH SLOŽEK | 34 |
| SIMULACE TVORBY ODTOKU | 36 |
| VYČLENĚNÍ OBDOBÍ ZÁKLADNÍHO ODTOKU | 37 |
| VÝSLEDKY | 39 |
| KONCENTRACE H ⁺ POD KORUNAMI SMRKŮ | 39 |
| SKLADBA ODTOKU NA STUDOVANÝCH POVODÍCH | 41 |
| <i>ZMĚNY CHEMICKÉHO SLOŽENÍ POVRCHOVÉHO ODTOKU NA MALÝCH POVODÍ</i> | |
| <i>DOPROVÁZEJÍCÍ SRÁŽKOVÉ UDÁLOSTI</i> | 43 |
| <i>Pluhův Bor</i> | 44 |
| <i>Na Lizu</i> | 46 |
| <i>Jezeří</i> | 48 |
| <i>Birkenes</i> | 50 |

| | |
|---|------------|
| <i>Lysina</i> | 52 |
| POROVNÁNÍ VZTAHŮ PH/KNK NA JEDNOTLIVÝCH POVODÍCH | 54 |
| DISKUZE VÝSLEDKŮ | 56 |
| SKLADBA ODTOKU NA MALÝCH POVODÍCH - VÝZNAM PODZEMNÍ VODY | 56 |
| STANOVENÍ VELIKOSTI PODZEMNÍHO ODTOKU - POROVNÁNÍ METOD | 57 |
| METODIKA STUDIA KVALITY VOD, OVLIVNĚNÝCH LITOLOGÍ A ACIDIFIKACÍ | 59 |
| HYDROLOGICKÉ UDÁLOSTI - ŘEDĚNÍ ZÁKLADNÍHO ODTOKU | 59 |
| DOČASNÁ ACIDIFIKACE DOPROVÁZEJÍCÍ ŘEDĚNÍ KNK PODZEMNÍHO ODTOKU | 63 |
| OKAMŽIK NÁSTUPU DOČASNÉ ACIDIFIKACE | 65 |
| DOČASNÁ ACIDIFIKACE - FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ JEJÍ INTENZITU | 66 |
| STAV KVALITY PODZEMNÍ VODY NA STUDOVANÝCH POVODÍCH A JEJÍ VÝVOJ V ÉŘE USTUPUJÍCÍ KYSELÉ DEPOZICE | 69 |
| <i>Pluhův Bor</i> | 71 |
| <i>Na Lizu</i> | 73 |
| <i>Uhlířská</i> | 75 |
| <i>U dvou louček</i> | 78 |
| <i>Jezeří</i> | 80 |
| <i>Lysina</i> | 85 |
| ZÁVĚRY | 87 |
| PŘEHLED LITERATURY | 91 |
| ÚVOD DO STUDIA ARSENU | 110 |
| ARSEN - ZÁVĚRY STUDIA | 112 |
| ARSEN - PŘEHLED LITERATURY | 113 |

Seznam použitých zkratk

Složky odtoku modelu SAC-SMA:

PRM primární podzemní odtok

SUP suplementární sezónní podzemní odtok

INT hypodermický odtok

IMP povrchový odtok z trvale nepropustných ploch

DIR přímý odtok

SUR povrchový odtok z půd, které nestačí meteorickou vodu infiltrovat

pH záporný logaritmus koncentrace H^+

KNK kyselinová neutralizační kapacita (acid neutralizing capacity ANC)

KVK kationtově-výměnná kapacita půdy

DOC rozpuštěný organický uhlík (dissolved organic carbon)

Úvod

Kvalitní pitná voda se v dnešní době razantně stoupající spotřeby na straně jedné a globálních klimatických změn na straně druhé stává stále cennější surovinou. Horské říčky, které odvodňují krystalinické oblasti českého pohraničí jsou přitom velmi vydatným zdrojem neznečištěné vody. Velká vydatnost těchto zdrojů je zajištěna vysokými srážkovými úhrny a vysokým hydraulickým gradientem horského terénu. Kvalita horských vod však byla ve 20. století vážně ohrožena v důsledku kyselé depozice z průmyslových emisí. Kyselá depozice síry dosáhla svého maxima v polovině 80. let a v horských oblastech vedla k rozsáhlým škodám na vodě, půdě i lesních porostech (Kopáček 2001). Nejvíce ohroženy byly zejména oblasti, jejichž podloží je budováno kyselými krystalinickými horninami, a v jejichž blízkosti došlo k velkému nahromadění průmyslových zdrojů emisí. Kyselé polutanty ale neznaly hranice, a vzdušnou hmotou byly transportovány často tisíce kilometrů až do odlehlých, průmyslem zdánlivě nedotčených oblastí. Nejvíce takto postiženým evropským regionem je nepochybně Skandinávie, přestože sama se na kyselé depozici podílela jen nepatrným zlomkem.

Odsíření tepelných elektráren společně s útlumem těžkého průmyslu po sametové revoluci vedlo k výrazné redukci emisí kyselých polutantů, a to až k hodnotám, jaké existovaly na začátku 20. století. Návrat povrchových vod k původní kvalitě je však pomalejší, než se zpočátku očekávalo. Brzdící efekt se přisuzuje zásobám síry, která se nahromadila v půdě a hornině z atmosférické depozice v dobách vysokých emisí (Novák 2000). V současné době se síra začala postupně uvolňovat, dostává se do povrchových vod, kde zpomaluje proces revitalizace.

V současné době je již známo, že jsou povrchové vody v horských povodích velkou měrou zásobovány podzemní vodou z puklinového podloží. Ještě nedávno však byly krystalinické horniny na malých povodích považovány za prakticky nepropustné. Mělo se za to, že veškerá voda v odtoku z malých povodí pochází z půdního horizontu, a nebo že se jedná o povrchový odtok (Neal 1997a, McDonnell 2003, Haria 2004, Shand 2004, Shand, 2005, Soulsby 2005, Haria 2006). Nicméně Krásný již dříve hovořil o vysokém podzemním odtoku v horských oblastech Českého masívu (Krásný et al. 1982).

Význam podzemní vody pro tvorbu odtoku v malých říčkách krystalinických oblastí byl tedy již rozpoznán. Doposud však nebyla dostatečná pozornost věnována významu podzemních vod pro kvalitu tohoto cenného vodního zdroje. Tento aspekt se zdá být obzvlášť důležitý tam, kde povrchové vody byly ohroženy kyselou depozicí. Zhodnocení významu podzemní vody pro kvalitu vody v horských povodích v éře ustupující kyselá depozice je proto hlavní náplní této práce.

Cíle studie:

1. Stanovit velikost odtoku podzemní vody z puklinových kolektorů v říčkách odvodňujících malá povodí krystalinických oblastí.
2. Porovnat velikost odtoku podzemní vody za nízkého a vysokého stavu vody.
- 3. Popsat roli podzemní vody při utváření chemismu základního odtoku a odtoku za vysokého stavu vody.**
4. Posoudit faktory ovlivňující chemické složení podzemních vod, včetně vlivu kyselá depozice. Upozornit na ty faktory, které by mohly kvalitu podzemní vody ohrožovat.
5. Zhodnotit současnou úroveň kvality podzemních vod a tu porovnat se stavem v době ustupující kyselá depozice. Pokusit se stanovit prognózu dalšího vývoje.

Přehled literatury

Historie emisí

Průmyslové emise kyselinotvorných plynů jsou původcem jedné z největších ekologických katastrof 20. století, „kyselého deště“, který způsobil značné škody na přírodě a v mnoha odvětvích lidské činnosti. Na počátku minulého století byla v Evropě největším producentem průmyslových emisí Velká Británie (Brimblecombe 1992). Později, s postupným rozvojem průmyslu v dalších evropských státech, podíl Británie na celkových emisích slábl. Ve střední a východní Evropě se průmysl začal významněji rozvíjet až po druhé světové válce. Rozvoj doprovázela rostoucí poptávka po elektrické energii, která byla v těchto zemích z velké většiny vyráběna v tepelných elektrárnách. Základní surovinou používanou na výrobu energie bylo hnědé uhlí, které obsahovalo značné množství síry vázané v organické hmotě a v pyritu. Tehdejší technické vybavení elektráren neumožňovalo redukovat množství vypouštěné síry, a tak všechna síra byla při spalování uhlí emitována do ovzduší. Mezi další znečišťovatele ovzduší se řadí automobilová doprava, průmysl zpracování ropy, hutnictví nebo výroba kyseliny sírové. Výsledkem nešetrného hospodaření byla enormní produkce emisí, která zařadila tehdejší státy střední a východní Evropy mezi hlavní producenty síry a následně kyselých deště v Evropě.

Skandinávie se paradoxně stala nejvíce postiženým evropským regionem, přestože sama emitovala jen nepatrné množství z celkových emisí (Cowling 1982). Úhyn ryb pozorovaný ve skandinávských jezerech byl, na základě nových vědeckých poznatků v 70. letech, dán do souvislosti s průmyslovými exhalacemi (Leivestad & Muniz 1976). Skandinávské země zahájily diplomatická jednání s ostatními zeměmi Evropy s cílem průmyslové emise zredukovat. Následná diskuse na odborné i diplomatické úrovni vyvrcholila v roce 1979 vznikem mezivládní Ženevské úmluvy o dálkovém přenosu vzdušných polutantů (http://www.unece.org/env/lrtap/lrtap_h1.htm). Úmluva vešla v platnost v roce 1983 a v současné době ji podepsalo 51 států. Dohoda slouží jako právní nástroj pro řešení problematiky znečištění ovzduší, na jejímž základě vznikl protokol o zmírnění dopadů acidifikace, přijatý v roce 1999 v Göteborgu (http://www.unece.org/env/lrtap/multi_h1.htm).

V České republice zaznamenaly průmyslové exhalace prudký nárůst v 50. letech, který pokračoval až do začátku 80 let. Vrcholem byl rok 1982, kdy bylo do ovzduší emitováno

množství 2,4 megatun SO₂ (Kopáček et al. 2001). K následnému prudkému poklesu přispělo postupné zavádění moderních technologií redukcujících obsah znečišťujících látek v exhalačních plynech a útlum těžkého průmyslu po politické změně v roce 1989. Do dnešní doby byly emise zredukovány na desetinu své hodnoty z roku 1982 a pohybují se kolem 0,26 megatun SO₂ ročně (Fottová 2003). Tato úroveň emisí odpovídá stavu na počátku 20. století, a již nyní Česká republika splňuje cíle Göteborgského protokolu pro rok 2010.

Vznik silných minerálních kyselin v ovzduší

Nejvýznamější a nejčastěji diskutovanou součástí průmyslových emisí jsou kyselinotvorné plyny SO₂, NO a NO₂. Imisní mrak znečišťujících látek se šíří atmosférou do různých stran. Směr šíření, tvar a tloušťka imisního mraku je závislá na aktuálních meteorologických, především teplotních a tlakových podmínkách (Mason 1992). Část látek vypadává z imisního mraku ve formě prachových částic a plynů jako suchá depozice. Pevné částice se usazují na zemský povrch poměrně blízko od zdroje, obvykle do vzdálenosti několika desítek kilometrů. Zbývající kyselinotvorné plyny setrvávají v ovzduší několik dní, chemicky reagují s okolními látkami a dávají vzniknout silným minerálním kyselinám. Na vzniku kyselého deště se nejvíce podílí oxidace vzdušného SO₂, při které vzniká kyselina sírová. Reakce může probíhat v plynném skupenství s hydroxylovými radikály, ale častěji probíhá v mlze či dešťové kapce reakcí s H₂O₂ či O₃ (Tanner 1990). Vznik kyseliny sírové v kapalném skupenství je vysoce efektivní proces, jehož rychlost je oproti ostatním procesům vysoká (Tanner 1990, Mason 1992). Kyselina dusičná vzniká v atmosféře pouze ve skupenství plynném, reakcí s hydroxylovými radikály (popř. O₃). Rychlost reakce je ale v porovnání s plynným vznikem kyseliny sírové desetinásobná. Někdy bývá efektivita vzniku minerálních kyselin snížena působením neutralizačních reakcí. Pokud se v ovzduší nachází amoniak či přírodní alkálie v prachových částicích nebo aerosolu, mohou být kyseliny neutralizovány ještě předtím, než se dostanou na zemský povrch.

Kyseliny jsou ovzduším transportovány v dešťových nebo sněhových kapičkách a mlze, a na zemský povrch se dostávají společně s mokrou vertikální (dešťová a sněhová srážka) nebo horizontální depozicí (jinovatka, námraza apod.). V České republice se tak nejčastěji děje v pohraničních horách s chladnějším klimatem a vysokými srážkovými úhrny. Pokud jsou kyseliny transportovány ve formě aerosolu ve větších atmosférických výškách, mohou být odneseny i do velkých vzdáleností od zdroje (Berge et al. 1999).

Změny chemismu depozice pod korunami stromů

Chemické složení depozice pod korunami stromů bývá jiné než depozice odebraná na volné ploše. Prostupem v lesním porostu je dešťová voda obohacována nebo ochuzována o různé prvky a sloučeniny. K největšímu nabohacení dochází díky schopnosti lesa zachytávat částice z atmosféry (plyny, prachové částice, kapky nebo aerosol) (Parker 1990, Likens & Bormann 1995). V období sucha částice sedimentují na jehlice a listy, ze kterých jsou pak dešťovou vodou vymyty do podkorunových srážek. Míra nabohacení depozice závisí na ploše listů či jehlic, respektive na typu a stáří lesa (Malek & Astel 2007). Další faktor, který ke změně chemismu podkorunové depozice přispívá, je vnitřní biologický cyklus lesa (Parker 1990). Kromě mikrobiální aktivity se na něm podílí i samotný metabolismus stromů, při kterém se vstřebávají a vylučují sloučeniny povrchem listů a jehlic.

Vstupy většiny prvků do půdy bývají pod korunami stromů větší než na volné ploše. Podkorunová depozice většinou bývá obohacena o prvky jako je K, P, Mg nebo Ca (Likens & Bormann 1995). V případě H^+ iontů může být depozice obohacena i ochuzena v závislosti na typu a stáří lesa, a také na sezóně. Pokud je les starší a je zimní sezóna, mívá srážka prostupující korunami stromů nejvyšší koncentrace H^+ (Malek & Astel 2007). Pod smrkovými porosty bývá obohacení depozice H^+ ionty značné. Proto také typická skladba českých lesů tvořených převážně smrkem ztepilým (*Picea abies*) nese velký díl viny za acidifikaci půd a vod (Probst et al. 1992, Zapletal et al. 2007). Například Bergkvist a Folkeson naměřili třikrát větší depozici SO_4^{2-} a dokonce osmkrát větší depozici H^+ pod korunami smrkového porostu v porovnání s buky a břízami (Bergkvist & Folkeson 1995). Pro účely bilancování na malých povodích proto musí být látkové vstupy prvků do půdy monitorovány na volné ploše i pod korunami stromů (Fottová 2003).

Tvorba odtoku

Značná část meteorické vody, která dopadne na zemský povrch, se evapotranspirací vrací zpět do atmosféry. Voda, která zůstane, prostupuje různými cestami povodím, a po určité době je odvedena korytem potoka pryč z povodí. Místo, kde veškerá voda opouští povodí se nazývá *uzávěr povodí*. V korytě potoka se mísí voda z různých rezervoárů (tzv. *složky odtoku*).

Jednotlivé složky odtoku přispívají k celkové bilanci v závislosti na aktuálních hydrologických podmínkách. Proces, který se odehrává během hydrologické události (např. atmosférická srážka či tání sněhu), a při kterém se, společně s rostoucím průtokem, mění podíl jednotlivých rezervoárů na složení odtoku, se nazývá *tvorba odtoku*. V době relativního sucha je odtok dotován především vodou z nejhlubších rezervoárů. Během hydrologické události narůstá podíl vody z mělčích rezervoárů s kratší dobou zdržení, případně určitý podíl připadá i na přímý odtok z aktuální srážky.

Původně byla tvorba odtoku uvažována v intencích *Hortonovy teorie tvorby odtoku*. Ta je založena na předpokladu, že během hydrologické události nestačí půda přijmout všechnu vodu ze srážky (Horton 1933). Objem vody, který se nestačil vsáknout, je z povodí odveden po povrchu přímo do vodoteče. To je však v příkrém rozporu s empirickým faktem, že při dešti v mírném pásmu sotva kdy spatříme na povrchu země odtékat do vodoteče srážkovou vodu, která se nestačila vsáknout do půdy (Sopper & Lull 1965). Jiná teorie tvorby odtoku proto předpokládá, že povrch půdy, po kterém je voda odváděna zaujímá pouze malou plochu, a to většinou v blízkosti vodoteče (Betson 1964). *Dunneova teorie* tvrdí, že hladina podzemní vody v blízkosti toku rychle stoupá a sytí půdu vodou. Nasycené půdy nejsou schopny přijmout další dešťovou vodu, a ta je odváděna po povrchu přímo do vodoteče (Dunne & Black 1970). Tyto a další podobné teorie založené na předpokladu, že voda z aktuální srážky formuje během hydrologické události větší část odtoku však byly v 70. a 80. letech postupně opuštěny.

Novější poznatky o tvorbě odtoku vycházely z aplikace nových metod separace hydrografu. Metody umožnily rozdělit odtok na „*starší*“ vodu (používán byl termín podzemní, i když se jednalo o veškerou vodu pod povrchem), která byla v povodí přítomna již před hydrologickou událostí, a „*novou*“ vodu z aktuální atmosférické srážky. Aplikací separačních metod vyšlo najevo, že „*starší*“ voda dokonce i za vysokého stavu vody formuje podstatnou část celkového objemu odtoku (Pinder & Jones 1969, Sklash et al. 1976, Sklash & Farvolden 1979, Sklash et al. 1986, Pearce et al. 1986, Robson & Neal 1990). Numerické modelování

hydrologické události míšením odtokových komponent ukázalo, že pro dosažení uspokojivých výsledků stačí kombinovat dva teoretické koncové členy reprezentující „starší“ vodu, a že „novou“ vodu lze zcela vynechat (Martinec 1975, Bottomley et al. 1984).

Pro provedení separace celkového odtoku do dvou a více odtokových složek je možné vybírat z velkého množství různých metod. Metody jsou založeny na koncentračním, izotopovém či fyzikálně-chemickém signálu v odtoku u vybraného stopovače, který se při míšení vod chová inertně. Odtokový signál je výsledkem míšení určitých objemů odtokových složek s určitým předem známým specifickým signálem. Tento signál voda získala fyzikálně-chemickými reakcemi, které jsou typické pro daný rezervoár. Specifický signál odtokové složky z daného rezervoáru se stanoví měřením nebo chemickou či izotopickou analýzou vody. Z rovnice míšení získáme objemy jednotlivých složek odtoku, které se podílely na tvorbě odtoku. Mezi běžně užívané stopovací veličiny patří KNK (Robson & Neal 1990), elektrická vodivost vody (Pinder a Jones 1969, Anderson & Burt 1982), teplota (Kobayashi 1986), koncentrace chloridů (Neal et al. 1988, Mulder et al. 1990) a Si (Hooper & Shoemaker 1986), poměr stabilních izotopů $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Shand a kol. 1997) nebo $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ (Sklash & Farvolden 1979).

Když bylo věrohodně prokázáno, že podzemní voda představuje podstatnou část odtoku, stále scházelo vysvětlení, jak je možné, že se podzemní voda tak krátce po začátku dešťové přeháňky objeví v odtoku. Sklash a Farvolden tento jev vysvětlují přítomností kapilární třásně v půdní nenasycené zóně, díky které dokáže i malé množství dešťových srážek způsobit rychlé vzdušnění hladiny vody na březích potoka (Sklash & Farvolden 1979). Kapilární třásně vyplňuje půdní póry tak, že v nich chybí vzduch, a je zde udržován stálý kapilární tlak. K vytvoření přetlaku pak stačí jen malé množství infiltrující srážkové vody a vodní sloupec v místech podél drenáže začne růst (Torres et al. 1998). Tato schopnost půdních kapilár byla později i experimentálně ověřena. Během experimentu došlo k nárůstu vodní hladiny o půl metru v reakci na několik mm srážkové vody (Gillham 1984).

Ve starších pracích byl termín podzemní voda používán pro vodu, která je pod povrchem, ale v zásadě tím byla myšlena půdní voda, která se nachází nad nepropustnou skalní horninou. Teprve pozdější práce z 90. let se začaly více zabývat skutečnou lokalizací půdní a podzemní vody na malých povodích a dobou zdržení vody. Bylo zjištěno, že skalní podklad půd tvoří puklinový kolektor propustný pro vodu, že bývá vodou saturován, a že termín *podzemní voda* musí být používán jedině v tomto smyslu (Soulsby 1992). Detailní rozbor odtoku opakovaně

potvrdil, že *podzemní voda* z puklinového podloží je nejen hlavním zdrojem odtoku za nízkého stavu vody, ale její význam je nezanedbatelný i v době povodní (Neal et al. 1997a, Haria & Shand 2004, Shand et al. 2004, Rodgers et al. 2004, Soulsby et al. 2005, Shand et al. 2005, Shand et al. 2007).

Ve stejné době byl rozpoznán také velký význam břehů podél vodního toku pro tvorbu odtoku (Norrstrom 1995, Folster 2001, McGlynn & McDonnell 2003). Břehy v období beze srážek akumulují vodu, která je při srážce vytlačena vodou z nadložních svahů do potočního koryta (Wenninger et al. 2004). McGlynn a McDonnell zjistili, že za nízkého stavu vody je odtok zásobován výhradně vodou z okolních břehů, ale že i za normálního stavu vody představuje tato voda asi 90% z celkového objemu odtoku (McGlynn & McDonnell 2003). Autoři také uvádějí, že za hydrologických podmínek blížících se povodňovému stavu voda z břehů dominuje odtoku v počáteční fázi jeho tvorby, a většinu zbývajících odtoku přisuzují podzemní a půdní vodě z okolních kopců. Haria prezentoval představu vzájemného mísení půdní a podzemní vody v břehové zóně lemující vodoteč těsně před jejich odvedením do koryta (Haria & Shand 2006). Podle Hariova konceptu jsou břehy v těsné blízkosti potoka zónou odvodňující horninové podloží, kde se za nízkého stavu vody mísí podzemní voda s vodou z hlubokých půd. Při hydrologické události roste hladina vody pod povrchem a zóna mísení se rozšiřuje do větší vzdálenosti od toku. Čím je událost silnější, tím je zóna širší. Se stoupající hladinou se podzemní voda dostává do půdního profilu, a na rozhraní půda/skalní podklad se indukují boční proud směřující dolů po svahu (Haria & Shand 2004). Pokud přijde bočnímu proudu do cesty povrchová nerovnost, je voda dočasným prameništěm odvedena na povrch ještě před dosažením potoka.

Acidobazické procesy v půdě

Část kyselých srážkových vod, která spadne na zemský povrch, prosakuje do minerálních půd a do horninového podloží, a stává se z ní *půdní a podzemní voda*. Chemické složení vody se postupně mění, jak voda reaguje s okolním substrátem. Na výslednou kvalitu vody má vliv původní kvalita srážkové vody a charakter půdního a horninového prostředí. Během vzájemného působení vody a půdního a horninového substrátu dochází k pufracním reakcím, při kterých jsou H^+ ionty z prosakujících roztoků spotřebovávány. Tímto procesem jsou ve větší či menší míře tlumeny účinky kyselých depozic. Výsledná půdní a podzemní voda má nakonec zcela jiné složení, než měla původní srážková voda (Robson et al. 1993).

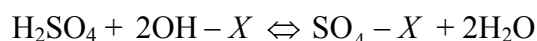
Pufračních systémů v půdě a v hornině existuje celá řada, a pro každý je typický určitý rozsah hodnot pH (Ulrich 1983). Příkladem mohou být procesy, jako je zvětrávání a rozpouštění minerálů nebo iontově-výměnné reakce. V oblastech tvořených sedimentárními horninami s kvalitní půdou bývá kyselost srážkové vody pufrována rozpouštěním CaCO_3 a MgCO_3 , které udržuje pH vody mezi 6,2 a 8,0. Přítomnost karbonátového pufračního systému nemusí být omezena pouze na sedimentární horniny. Kalcit ve formě sekundárních výplní je hojný také v metamorfovaných horninách. Studie z 90. let upozorňují na roli kalcitu dokonce i v granitoidních horninách, o kterých se donedávna myslelo, že jejich obsah kalcitu je zanedbatelný. V granitech je kalcit přítomen primárně jako akcesorický minerál, nebo sekundárně jako výplň mikropórů či roztroušený v základní silikátové hmotě (White et al. 1999). Krystalinické oblasti chronicky zatížené kyselou depozicí však mají veškerý dostupný kalcit spotřebován. Karbonátová pufrace je nahrazena iontově-výměnou pufrací, při které jsou ionty H^+ vyměňovány za bazické kationty vázané na aktivním povrchu půdního substrátu. Iontová výměna udržuje pH vody mezi 4,2 a 5,0. Pro tyto oblasti je zárukou odolnosti povrchových vod vůči kyselé depozici dostatečná saturace půd bazickými kationty (McFee 1980).

Saturace bazickými kationty (acidobazický stav půdy) je vlastnost půdy, která je definována jako podíl iontově-výměnných pozic na jednotku půdní hmoty obsazených bazickými kationty k celkovému počtu iontově-výměnných pozic (tzv. kationtové výměnné kapacitě: KVK), přičemž zbývající pozice jsou z velké části obsazeny ionty Al^{3+} a H^+ (Reuss & Walthall 1990). Pokud se v důsledku kyselé depozice sníží saturace bazickými kationty pod kritickou mez 15%, může dojít k nahrazení iontově-výměnné pufrace systémem, při kterém se voda pufruje rozpouštěním hydroxidů a minerálů Al (Mcbride & Bloom 1977, Pleysier et al. 1979, Reuss & Johnson 1986b, Ulrich 1987). Hliníková pufrace udržuje pH vody v rozmezí hodnot 2,8 až 4,2, a koncentrace Al^{3+} ve vodě překračují úroveň toxicity pro živé organismy.

V hlubších částech půdního horizontu a v horninovém prostředí jsou H^+ ionty konzumovány *chemickým zvětráváním* silikátových minerálů, udržujícím pH mezi 5,0 až 6,2 (Reuss & Johnson 1986b). Zvětrávání zásobuje iontově-výměnné pozice v půdě a biomasu bazickými kationty (Schnoor & Stumm 1986). Dostatečná odolnost půd je zajištěna, pokud rychlost zvětrávání horniny a uvolňování bazických kationtů je rychlejší než jejich ztráta v důsledku kyselé depozice (Kirchner 1992). To je důvod, proč jsou oblasti tvořené horninami s nízkým

obsahem mafických minerálů tak citlivé na kyselou depozici, zatímco oblasti s bazickými horninami v podloží jsou v zásadě odolné (Kráš et al. 1997, Shanley et al. 2004).

Za zmínku stojí ještě další významné chemické procesy v půdě, které také pufrují kyselou depozici. Nejvýznamnější z nich je imobilizace SO_4^{2-} adsorpcí na chemicky aktivní povrchy, především oxidy Fe a Al (Chao et al. 1965, Rajan 1979).



Adsorpce SO_4^{2-} je reverzibilní proces, a tak OH^- může na površích vázané anionty SO_4^{2-} zpětně nahradit. Ty jsou pak společně se dvěma protony uvolněny do půdní vody. Adsorpce SO_4^{2-} na aktivní povrchy je proces nelineárně závislý na koncentraci SO_4^{2-} v půdní vodě, a také na typu půdy (Johnson & Todd 1983).

Acidobazické procesy ve svrchním organickém horizontu

Než se srážková voda dostane do hlubšího minerálního horizontu, prochází svrchní, převážně organickou částí půdního profilu. Při průsaku vody tímto patrem dochází k mnoha komplikovaným procesům, které jsou závislé na podmínkách aktuálně panujících v půdě. Mnohé procesy se odehrávají za účasti H^+ iontů a jsou spojeny s existencí mikrobiálního prostředí a vegetací. Převaha biologických procesů je zřejmě příčinou toho, že nebyla nalezena korelace mezi koncentracemi H^+ v podkorunové srážce a půdní vodě těsně pod povrchem (Kvaalen et al. 2002).

Biologické procesy mohou být i samy o sobě příčinou přirozené acidifikace půd. Významným procesem je mikrobiální respirace, při které se do půdního prostředí uvolňuje CO_2 , který se ve vodě rozpouští a disociuje za vzniku H^+ a HCO_3^- . Disociace H_2CO_3 ustává teprve když pH půdní vody klesne pod hodnotu 4,5. Na přirozené acidifikaci půd se také podílí kořenový metabolismus rostlin a stromů, při kterém rostliny spotřebovávají bazické kationty z půdy a vyměňují je za H^+ (Mason 1992). Naopak, k neutralizaci H^+ iontů dochází, když rostliny a edafon spotřebovávají NO_3^- , a aby udržely vnitřní elektroneutralitu uvolňují OH^- nebo HCO_3^- (Reuss & Walthall 1990). Pokud tedy atmosférický vstup NO_3^- nepřesáhne kapacitu systému začlenit dusík do biomasy, acidifikace NO_3^- se nemusí neprojevit. Identický proces

spotřeby síry z atmosférické SO_4^{2-} je méně významný, protože rostliny potřebují mnohem méně síry než dusíku. Naproti tomu je obrovské množství síry organicky zabudováno v mikrobiální biomase, která tak významně tlumí vliv kyselé depozice na půdu a vodu (Fitzgerald et al. 1982).

Zcela specificky zasahují do acidobazických vlastností půdy organické látky. Organické látky různých forem, velikostí a různého stupně rozkladu jsou produkty biologické aktivity. Pro půdu je klíčová přítomnost disociovaných organických kyselin (fulvokyseliny a huminové kyseliny) a koloidního materiálu s karboxylovými a fenolovými skupinami (Stevenson 1994). Organické látky mají aktivní povrch s vysokou hustotou iontově-výměnných pozic obsazených kovy a kationty, a značnou měrou tak přispívají ke KVK půd (Mason 1992). Svrchní organický horizont tak může být oproti minerální půdě bohatší na bazické kationty (Federer & Hornbeck 1985, Lee et al. 1995). Tím, že mají organické látky schopnost tvořit komplexy s kovy, zmírňují dopady acidifikace půdy na vodní prostředí. Důležitá je například vazba organických látek s Al, při které se vytvoří formy, které jsou mnohem méně toxické než je samotný rozpuštěný Al^{3+} (Dobranskyte et al. 2006). Povrchové vody s vysokým obsahem organických kyselin bývají také velmi kyselé. Přirozená kyselost vod není z hlediska ekotoxicity nijak závažná, dokud ovšem nedojde k narušení rovnováhy silnými kyselinami z depozice. Následné uvolnění toxického Al z organických vazeb způsobí prudký nárůst jeho koncentrace ve vodě a ohrožení života (Vogt & Muniz 1997).

Hodnocení kvality vody získané průsakem v půdě a hornině

Voda prosakující skrz půdní a horninový horizont získává specifické acidobazické vlastnosti. Velká rozmanitost acidobazických procesů v půdě a hornině a různá doba zdržení způsobuje, že voda z různých rezervoárů má různé chemické složení. Při průsaku půdou do větších hloubek voda pufrací přichází o H^+ ionty a obohacuje se o bazické kationty nebo Al podle typu pufrace (Chapman et al. 1993).

Kvalita vody z hlediska acidobazických vlastností se v hydrochemii vyjadřuje pomocí veličiny zvané *kyselinová neutralizační kapacita* (KNK), která se měří v laboratoři nebo se vypočítává podle různých definic. KNK je definovaná jako látkové množství silné jednosytné kyseliny, kterou voda spotřebuje k dosažení určité hodnoty pH (hodnota pH je volitelná, nejčastěji se používá 4,5 pro stanovení alkality)(Pitter 1999). Toto množství se stanovuje

titrací v laboratoři, a z něho se pak různými výpočetními metodami spočítá samotná hodnota KNK (Gran 1952). Hodnotu KNK lze také vypočítat použitím jedné z existujících definic. Z nich nejznámější a nejpoužívanější je definice podle Reusse, která definuje KNK jako ekvivalentní množství kationtů silných hydroxidů koexistující s ekvivalentním množstvím slabých kyselin (Reuss et al. 1986a):

$$\text{KNK} = \Sigma \text{ kationtů silných bází} - \Sigma \text{ aniontů silných kyselin}$$

nebo

$$\text{KNK} = \Sigma \text{ aniontů slabých kyselin} - \Sigma \text{ kationtů slabých bází}$$

V běžných přírodních vodách, které nejsou významně postiženy acidifikací, je KNK zastoupena většinou *uhličitanovým protolytickým systémem*, tzv. alkalitou vody (H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-}). Hojný bývá *pufrační systém disociovaných organických kyselin* (RCOOH , RCOO^-), a také systém rozpuštěného hliníku Al^{3+} . Přítomnost těchto dvou systémů ve vodě však komplikuje použití vypočítané KNK, protože její hodnota poté vychází větší než skutečná naměřená hodnota (Sullivan et al. 1989). Pokud se KNK vod pohybuje v oblasti kladných hodnot, jsou považovány za *alkalické*. Termín KNK je pak možné nahradit termínem *alkalita*, který je synonymem pro množství uhličitánů a hydrogenuhličitánů přítomných ve vodě. Termín *kyselá voda* se používá pro vodu se záporným KNK, kdy již ve vodě žádné uhličitanové ani hydrogenuhličitánové anionty nejsou.

Kvalitní vody s přítomností těchto nebo podobných protolytických systémů jsou schopné tlumit změny pH po přidání kyseliny (popř. zásad). Veličina *tlumivá kapacita vody* (β) je rovna množství jednosytné kyseliny, které je třeba dodat do vody, aby došlo ke změně o jednotku pH (Pitter 1999). Čím má voda větší tlumivou kapacitu, tím déle je schopna udržovat stabilní pH během přidávání kyselejších roztoků. Kromě již zmíněných systémů existují mnohé další, jako jsou například křemičitanové, sulfidové, fosforečnanové apod. Když je tlumivá látka přítomna v pevném skupenství, pak se jedná o *heterogenní tlumivé systémy*, které se často uplatňují v podzemních a povrchových vodách (hydratované oxidy, hlinítokřemičitany, dnové sedimenty apod.). Rychlost odezvy heterogenních tlumivých systémů na přidanou kyselinu je však významně nižší.

Periodické sezónní změny chemismu vody v odtoku

Charakteristickým znakem většiny malých povodí s krystalinickým skalním podložím je periodicky se opakující změna chemismu a růst kyselosti vody v odtoku, spojená s rostoucím průtokem při hydrologické události (Davies et al. 1992). Změny chemického složení odtokové vody jsou způsobeny proměnlivým poměrem, ve kterém se v odtoku vzájemně mísí vody z různých rezervoárů. Hlavními projevy sezónních změn jsou klesající pH, KNK, koncentrace bazických kationtů a Si, a rostoucí koncentrace Al, popřípadě DOC (Peters & Driscoll 1987, Kirchner et al. 1993, Soulsby et al. 2007). Míra změn chemismu povrchového odtoku je primárně závislá na hydrologických podmínkách při tvorbě odtoku. Velký význam mají také cesty, kterými meteorická voda povodím prochází, zatímco její chemismus se mění (Mulder et al. 1990, Mulder et al. 1991, Davies et al. 1992, Wigington et al. 1992, Chapman et al. 1993). Za nízkého stavu vody, kdy je odtok zásobován vodou z hlubších kolektorů, je KNK vody odvozená zejména od produktů zvětrávání horniny (Neal et al. 1997b, Soulsby et al. 1998). V tomto období proto bývá voda v odtoku nejvíce alkalická. Relativně dlouhá doba cirkulace vody v puklinovém systému také poskytuje vodě dostatečný čas na probíhající pufrací reakce (Neal et al. 1997b). S rostoucí intenzitou dešťových srážek přibývá v odtoku „rychlá“ méně alkalická voda ze svrchních minerálních a organických půdních horizontů, a proto je voda v odtoku více kyselá (Christophersen et al. 1990, Neal et al. 2004, Tetzlaff et al. 2007).

Vzájemné vztahy mezi hydrologií a hydrochemií vody v odtoku jsou často studovány a interpretovány pomocí tzv. *C-Q smyčkových grafů*, které znázorňují vztahy koncentrací chemických látek k velikosti odtoku. Z těchto grafů lze přesně určit, jak rychle koncentrace určité látky reagují na změnu odtoku, a také průběh změn po celou dobu hydrologické události. Na průběh smyčkového grafu (ve směru či proti směru hodinových ručiček) má vliv nejenom celkový průběh hydrogramu při srážce a koncentrace dané látky v jednotlivých složkách odtoku, ale i hydrologické podmínky těsně před začátkem události (Evans & Davies 1998). Chemismus složek odtoku navíc nebývá konstantní (Neal et al. 1997b, Scanlon et al. 2001).

Odlišení chronické antropogenní a přirozené přechodné acidifikace

Protože je pH přímo, i když nelineárně, závislé na KNK (Robson & Neal 1990), sezónní acidifikace povrchových vod může být definována jako dočasná ztráta KNK spojená

s hydrologickou událostí. Přechodná ztráta KNK a s ní spojený kyselý přívál během hydrologických událostí je v imisních oblastech zapříčiněna kombinací přirozených krátkodobých vlivů s dlouhodobou antropogenní chronickou acidifikací. Mezi přirozené příčiny ztráty KNK patří efekt ředění KNK méně alkalickou vodou z nadložních horizontů (Bjarnborg 1983, Molot et al. 1989), obsah organických kyselin (Bishop et al. 1990, Campbell et al. 1992), přítomnost SO_4^{2-} odvozená z horniny (Jansson & Ivarsson 1994) nebo depozice mořských solí (Hindar et al. 1995). Mezi hlavní antropogenní vlivy patří v první řadě dlouhodobá depozice SO_4^{2-} a NO_3^- . Jejím účinkům a podílu na ztrátě KNK a tudíž i acidifikaci povrchových vod bylo věnováno nespočetné množství studií v Evropě, Severní Americe a v současné době i Asii (např. (Henriksen 1979, Davies et al. 1992, Wigington et al. 1992, Mason 1992, Tranter et al. 1994, Rodhe et al. 1995, Likens et al. 1996).)

Mechanismus účinkování kyselé depozice a její vliv na snížení KNK a pH lze rozdělit do několika etap. Část SO_4^{2-} a NO_3^- z kyselé depozice je neutralizována již v půdě vstřebáním vegetací a mikroby, či adsorpcí na oxidy železa a hliníku. Další díl kyselé depozice je iontově-výměnnými reakcemi vázán na aktivní povrch půdní hmoty výměnou za bazické kationty, které pak jsou uvolněny do půdního roztoku (Skartveit 1981). Rostoucí koncentrace bazických kationtů v povrchovém odtoku společně s rostoucími koncentracemi SO_4^{2-} jasně indikuje počáteční fázi acidifikace. V pozdějších fázích dochází k vyčerpání bazických kationtů na iontově-výměnných pozicích a efektivita bazické pufrace se prudce snižuje. Pokud saturace půd bazickými kationty klesne pod 15%, začnou být síranové anionty v odtoku doprovázeny kationty H^+ a Al^{3+} (Reuss & Johnson 1986b). Přechod mezi těmito dvěma fázemi, které představují vlastní projev acidifikace povrchových vod, trvá různě dlouhou dobu v závislosti na mnoha faktorech (typ půd a vegetace, klima, reliéf apod.). Litologie horninového podloží je však z uvedených faktorů ten zdaleka nejdůležitější. Zvětrávání horniny bohatší alkalickými prvky uvolňuje větší množství bazických kationtů, a ty pak obsazují iontově-výměnné pozice. Pokud ale rychlost vyčerpávání v důsledku kyselé depozice přesáhne rychlost uvolňování bazických kationtů zvětráváním horniny, ekosystém směřuje k druhé fázi dlouhodobé, neboli *chronické acidifikace povrchových vod* (Kirchner 1992).

Bishop a Laudon se pokusili odhadnout a kvantifikovat podíl jednotlivých faktorů na přechodných poklesech KNK a pH vyvolaných hydrologickou událostí (Laudon et al. 2000,

Bishop et al. 2000). Použili k tomu „*Boreal Dilution Model*“ (BDM). Hlavní podmínkou použití tohoto modelu je, aby KNK podzemní vody nebyla dotčena kyselou depozicí, protože s její pomocí se simuluje KNK z doby před průmyslovou revolucí. Rozdíl mezi naměřenou a odhadnutou přírodní KNK se pak přisuzuje antropogenní atmosférické depozici. V oblastech chronicky postižených kyselou depozicí a s nízkým obsahem bazických kationtů v hornině je vysoká pravděpodobnost, že KNK podzemní vody bude snížena. Hornina nestačí zásobovat prostředí bazickými kationty a nestačí vyrovnávat ztrátu KNK v důsledku zvýšeného toku kyselých aniontů. Dopady kyselé depozice na kvalitu podzemní vody nejsou v literatuře příliš popsány, často je to proto, že chybí dostatečně dlouhá časová řada měření (Knutsson 1994). Zhoršená kvalita podzemní vody byla nicméně popsána v České republice v oblasti Krušných a Jizerských hor (Hrkal 1992, Hrkal 2001, Hrkal 2004), stejně tak v jižní Skandinávii (Henriksen & Kirkhusmo 1982, deCaritat & Aamlid 1995b, deCaritat 1995a), a také Belgii a jižním Dánsku (Knutsson 1994).

BDM model byl aplikován na dvanácti řekách v relativně nedotčené oblasti severního Švédska, kde lze očekávat nedotčenou podzemní zónu. Většinová ztráta KNK (kolem 80%), ke které došlo během hydrologické události, byla přisouzena přírodním vlivům a pouze menší část vlivům antropogenním. Hlavní podíl na ztrátě KNK nesly organické kyseliny a ředění podzemní vody iontově slabší vodou z nadložních půd. Organické kyseliny se podílely až na 75% poklesu KNK. Bylo také zjištěno, že NO_3^- nezpůsobuje ve švédských tocích acidifikaci.

Následky kyselého deště v ČR

Česká veřejnost si začala všimnout důsledků kyselého deště až v průběhu 80. let, kdy na hřebenech pohraničních hor začaly na velkých plochách odumírat smrkové porosty (Kubelka et al. 1993, Materna 2002). Pahýly odumřelých stromů se staly symbolem škodlivého působení kyselého deště. Narušené partie horských vrcholků jsou zároveň infiltračními oblastmi horských povodí, která bývají hojně využívána pro zásobování obyvatelstva pitnou vodou. Do 90. let minulého století zůstávaly dopady kyselé depozice na kvalitu tekoucích povrchových vod až na výjimky bez povšimnutí. Jako první v mezinárodním periodiku upozornil Pačes na rostoucí kyselost řek náležejících povodí Labe, a jako hlavní příčinu uvedl antropogenní kyselou depozici (Pačes 1985). Nejlépe byla kvalita povrchové vody studována na dvou malých povodích (*Jezeří* a *Vysoká Pec*) v Krušných horách v oblasti severně od povrchového hnědouhelného dolu Československé armády u Chomutova. Pravidelný

monitoring vstupů a výstupů na těchto dvou povodích byl zahájen již v roce 1977 a byl nepřetržitě provozován až do 90. let (Černý 1995, Peters et al. 1999). Koncentrace rozpuštěných látek SO_4^{2-} , NO_3^- , H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} v odtoku byly nejvyšší na počátku monitoringu, to je v období vysokých emisí síry. Od té doby postupně klesají, což jasně indikuje změnu chemismu povrchové vody v důsledku kyselé depozice. K největšímu poklesu došlo až po roce 1983 v reakci na klesající kyselou depozici, kdy koncentrace SO_4^{2-} v odtoku klesly do roku 1994 asi o 25% (Černý 1995, Veselý et al. 2002).

Souvislý monitoring chemismu povrchové vody v dalších částech republiky začal teprve na začátku 90. let v rámci národní sítě malých povodí GEOMON (Fottová 1995). V současnosti jsou monitorovány látkové toky hlavních i stopových prvků na 14 malých povodích. Povodí se nacházejí na různých místech České republiky s rozdílnými přírodními podmínkami. To umožňuje srovnání účinků kyselé depozice na ekosystémy v různých přírodních podmínkách. Typickým příkladem je rozdílná hydrochemie vod na dvou litologicky kontrastních povodích *Lysina* (leukogranit) a *Pluhův Bor* (serpentinit) ležících ve stejné oblasti Slavkovský les (Krám et al. 1997). Acidobazický charakter povrchové vody na *Pluhově Boru* se ani po vysoké kyselé zátěži nezměnil. Depozice se projevila pouze vysokými koncentracemi SO_4^{2-} v odtokové vodě během hydrologických událostí. Tento stav se ale v posledních letech zlepšil v důsledku redukce emisí (Shanley et al. 2004). Zcela odlišná je situace na povodí *Lysina*, kde je v současnosti znatelné zhoršení kvality půdní a povrchové vody. Saturace půd bazickými kationty je menší než 5%. Svrchní organický horizont je ochuzen o bazické kationty a Al do té míry, že kyselá depozice zůstává nepufrovaná a kationty v půdní vodě jsou z 27% tvořeny H^+ (Hruška & Krám 1994). Teprve v hlubších partiích půd a ve skalním podloží se voda pufruje za současného uvolňování Al do vody. Důsledkem je, že zatímco pH odtokové vody na *Pluhově Boru* se pohybuje blízko hodnoty 7,0, na povodí *Lysina* má pH odtoku hodnotu kolem 4,0 a koncentrace celkového Al je až $2,2 \text{ mg.l}^{-1}$ (Krám et al. 1997). Přitom již 1 mg Al v jednom litru vody je hodnota výrazně nad hranicí toxicity pro ryby a vodní zooplankton (Baker & Schofield 1982).

Škodlivé účinky kyselého deště na vodní ekosystémy byly obzvláště patrné v horských jezerech na hřebenech Šumavy (Fott et al. 1980, Vrba et al. 2003). Původně téměř neutrální pH kolem 7,0 pokleslo během období kyselé depozice až na hodnoty kolem 5,0, které jsou považovány za kritické pro zachování vodní biodiverzity (Beamish 1975). Koncentrace Al

překračují ve většině jezer hodnotu 1 mg.l^{-1} , která je pro ryby a vodní zooplankton již toxická (Baker & Schofield 1982, Veselý et al. 2003). V důsledku drastických změn chemismu vody v jezerech došlo k výraznému snížení biodiverzity. Pstruh obecný potoční (*Salmo trutta morpha fario*) a Siven americký (*Salvelinus fontinalis*) vyhynuli mezi lety 1960 - 1980 (Vrba et al. 2003). Přestože se kvalita vody v jezerech v návaznosti na klesající kyselou depozici prokazatelně zlepšuje (Veselý et al. 1998), a koncentrace Al v jezerech poklesly o více než polovinu (Veselý et al. 2003), dodnes jsou jezera bezrybná (Vrba et al. 2003).

Stručný přehled dopadů kyselé depozice ve Skandinávii

Vlivy kyselé depozice na povrchové vody byly v rámci Evropy poprvé pozorovány právě ve Skandinávii. Velká část skalního podloží je tvořena krystalinickými horninami citlivými na kyselou depozici. V oblasti se také nalézají nespočetná množství jezer. Ta bývají bohatou zásobárnou ryb, a pro mnoho místních obyvatel je rybolov hlavním zdrojem obživy. Proto právě rybáři byli ti, kteří si v 60. letech minulého století povšimli celkového úbytku rybích populací v jezerech (Brimblecombe 1992). Svante Odén byl první, kdo úbytek ryb dal do souvislosti s depozicí okyselujících látek přinesených ze vzdálených průmyslových regionů (Odén 1968). Tato odhalení dala vzniknout mnoha vědeckým týmům a programům, které se zabývaly výzkumem dopadů kyselého deště na životní prostředí. Na základě získaných poznatků se souvislost mezi úhynem ryb v jezerech a kyselou depozicí potvrdila (Leivestad & Muniz 1976). pH vody v mnoha jezerech kleslo pod kritickou hodnotu 5,0 (Wright et al. 1976), a mobilizace vysoce toxického Al se stala hlavní příčinou úhynu ryb v postižených oblastech (Baker & Schofield 1982). Přes ohromnou redukci kyselých emisí se nepodařilo úbytek rybích populací zastavit. V norských jezerech bylo počátkem 90. let nejméně 6 tisíc rybích populací ztraceno nebo bylo v různé fázi úbytku (Hesthagen et al. 1995).

Ve 20. letech minulého století byl proveden monitoring pH výluhů minerálních půd ve Švédsku. Opakovaným měřením v 80. letech za použití stejných metod byl odhalen celkový pokles pH výluhů minerálních půd o hodnotu 0,3 až 0,9 (Tamm & Hallbacken 1986, Tamm & Hallbacken 1988). Zvýšení kyselosti půd bylo přisouzeno kyselé depozici. Skandinávský region je rozdělen na severní méně acidifikovanou a jižní výrazně kyselejší část, kde je možné zaznamenat ochuzení půdy o bazické kationty a zvýšené obsahy SO_4^{2-} adsorbované v půdě (Eriksson et al. 1992). Zatímco v severním Norsku je humusový organický horizont saturován bazickými kationty z 25%, v jižním regionu je to jen 10% (Steinnes et al. 1993).

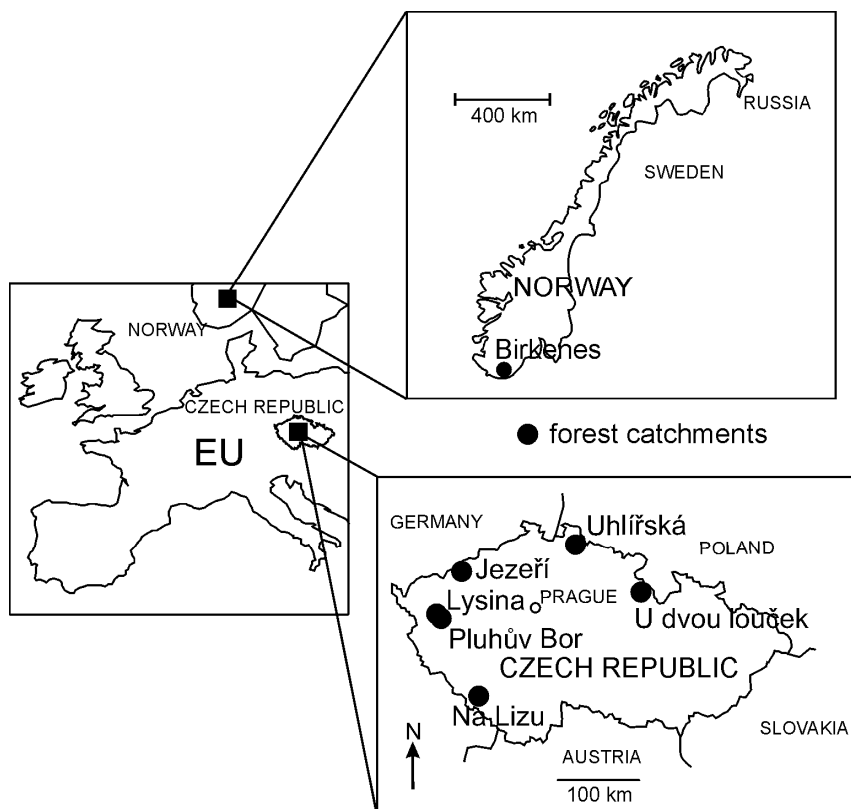
Návrat povrchových vod k původní kvalitě

Po nedávné dramatické redukci průmyslových emisí se objevilo množství vědeckých studií zaměřených na výzkum regenerace životního prostředí. Z výsledků těchto prací vyplývá, že na mnoha místech Evropy je návrat povrchových vod ke kvalitě z doby před kulminací průmyslových emisí výrazně pomalejší než se původně očekávalo (Lischeid 2001). Hlavní příčinou jsou sekundární zdroje síry, vázané v půdě na oxidy Fe a Al či organickou hmotu, které se zde akumulovaly z atmosférické depozice v době vysokých emisí (Novák et al. 2000). V současnosti dochází ke zpětnému uvolňování síry z půdy do půdní vody desorpce nebo mineralizací organické hmoty, což brání návratu KNK k příznivějším hodnotám (Alewell et al. 1997, Prechtel et al. 2001). Pomalá regenerace povrchových vod v důsledku uvolňování antropogenní síry byla dokumentována na mnoha místech Evropy (Manderscheid et al. 2000, Evans et al. 2001, Prechtel et al. 2001, Lofgren et al. 2001, Frey et al. 2004, Moldán et al. 2004). V České republice bylo zpomalení dokumentováno nebo modelováno na třech malých povodích *Jezeří*, *Lysina* a *Pluhův Bor* (Krám et al. 1999, Novák et al. 2000, Prechtel et al. 2001, Hruška & Krám 2003).

Desorpce síry společně s ochuzením půdy o bazické kationty zřejmě významně zpomaluje regeneraci povrchových a podzemních vod. Podle modelových scénářů vývoje kyselé depozice potrvá regenerace povrchových vod až desítky nebo i více let v závislosti na kvalitě půdy a podložní horniny a na velikosti kyselé zátěže (Neal et al. 1992, Hinderer & Einsele 1995, Krám et al. 1999, Hruška et al. 2002, Shanley et al. 2004, Sverdrup et al. 2005). Na povodích *Lysina* (leukogranit) a *Pluhův Bor* (serpentinit) byl použit model MAGIC pro simulaci chemického složení odtoku podle známých depozičních zátěží v minulosti a budoucího scénáře podle Göteborgského protokolu. Na *Lysině* je předpovídán vzrůst pH a bazické saturace do roku 2030 z hodnoty 4,01 na 4,3, respektive z hodnoty 5,6% na 6% (pH před průmyslovou revolucí bylo odhadnuto na 5,5 a bazická saturace na 25%). Naproti tomu na *Pluhově Boru* model simuloval vzrůst pH a bazické saturace do roku 2030 z hodnoty 6,9 na 7,1, respektive z hodnoty 88% na 89% (pH před průmyslovou revolucí bylo odhadnuto na 7,2 a bazická saturace na 94%) (Hruška et al. 2002, Hruška & Krám 2003).

Charakteristika a výběr povodí

Výzkum byl realizován na šesti malých povodích v České republice a jednom malém povodí v jižním Norsku (obr. 1). Povodí v Čechách jsou součástí národní sítě malých povodí označené GEOMON. Síť je provozována Českou geologickou službou od roku 1994 (Fottová 1995).



Obr. 1 Lokalizace studovaných povodí

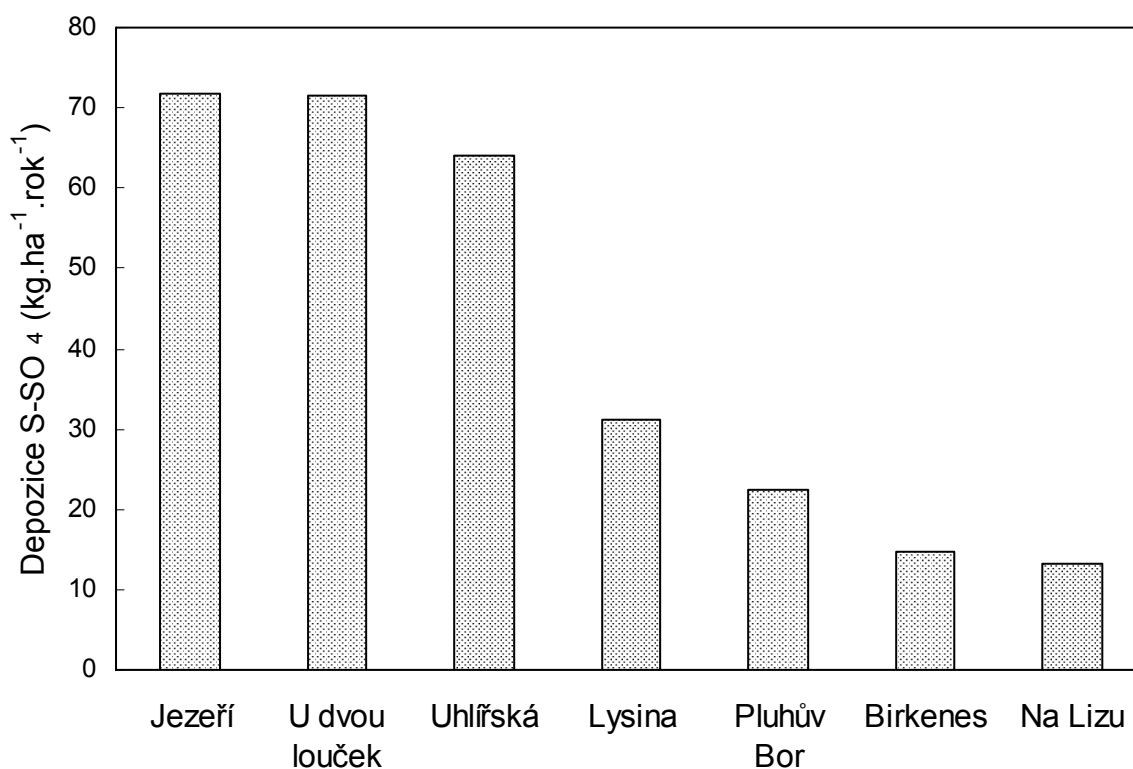
Norská síť malých povodí byla založena za účelem studia acidifikace povrchových vod v Norsku (Skjelkvåle & Henriksen 1995). Na provozu norské sítě se podílejí Norský institut pro výzkum vodních zdrojů (NIVA; Norwegian Institute for Water Research), Norský institut pro výzkum ovzduší (NILU; Norwegian Institute for Air Research), Norský institut lesního hospodářství a využití krajiny (Norwegian Forest and Landscape Institute), a v neposlední řadě také mezinárodní program ICP Forests Level II v rámci norského koordinačního centra pro monitorování negativního vlivu imisí na lesy (Skjelkvåle & Henriksen 1995).

Společným rysem studovaných lokalit je malá plocha povodí, krystalinický podklad a vysoká zalesněnost. Skladba lesního porostu byla dlouhodobě manipulována v zájmu hospodářského využití. Nejpoužívanější dřevinou byl smrk ztepilý (*Picea abies*), který se k těžbě dřeva hodí nejlépe. Nevýhodou smrkového porostu je ale nízká odolnost vůči imisní zátěži. Když v 80. letech vrcholilo množství vypouštěných emisí, došlo na velkých plochách k poškození či odumření stromů. Odkryté plochy byly sice znovu zalesněny, k výsadbě však byly použity opět převážně jehličnaté stromy. Jejichž současné stáří se pohybuje mezi 10 a 20 lety. Charakterem ostatních přírodních podmínek se studované lokality mezi sebou liší, což umožnilo srovnávat citlivost různých ekosystémů na kyselou depozici. Již samotný výběr lokalit a jejich rozdělení do porovnávaných dvojic byl založen na faktorech, které určují acidobazický charakter prostředí: geologie, litologie, historie znečištění, topografie, klimatické podmínky atd. Základní charakteristiky studovaných lokalit jsou uvedeny v tabulce 1.

Dvojice povodí *Lysina* a *Pluhův Bor* leží v horském regionu Slavkovského lesa v západních Čechách (obr 1., tab. 1). Povodí jsou od sebe vzdálena pouhých 7 km, a proto je jejich historická zátěž antropogenní depozicí srovnatelná. Přestože zatížení nepatřilo v tomto regionu zdaleka k největším, úroveň kyselé depozice byla i tak dost vysoká (obr. 2). Depozice síry pod korunami smrku činila v roce 1994, tedy v době, kdy bylo zahájeno monitorování malých povodí GEOMON, $32 \text{ kg S ha}^{-1} \text{ rok}^{-1}$ (tab. 1) (Fottová 2003). Zásadním rozdílem mezi lokalitami je kontrastní litologie horninového podloží a charakter půdního pokryvu (Krám et al. 1997). Na povodí *Lysina* je hornina tvořena hrubozrnným leukogranitem s nízkým obsahem bazických kationtů. Nedostatek alkálií způsobil, že půda a voda je na této lokalitě extrémně citlivá na kyselou depozici. Acidobazický charakter půdy na *Lysině* je navíc ovlivněn lokálními kapsami rašelinných půd vyplňujících mělké prohlubně na mírných svazích (Hruška et al. 1996). Zcela kontrastní oproti *Lysině* je horninové podloží na *Pluhově Boru*. Skalní podklad tvoří bazické horniny s převahou serpentinitu. Ten je velice bohatý na hořčík (Krám et al. 2007), a tak je zajištěna vysoká odolnost půd a vod proti acidifikaci.

Druhá dvojice českých povodí *Jezeří* a *Na Lizu* byla naopak vystavena v minulosti rozdílné atmosférické zátěži. Rozdíl byl natolik velký, že povodí stojí na opačném konci gradientu znečištění v České republice (obr. 2). Zatímco na povodí *Na Lizu* bylo deponováno v roce 1994 na povrch půdy pod korunami smrků 9 kg S ha^{-1} , na povodí *Jezeří* to bylo osmkrát víc (67 kg S ha^{-1}) (tab. 1) (Fottová 2003). Vysoká zátěž na *Jezeří* je dána průmyslovým využitím

okolní krajiny. Povodí je situováno na příkrých svazích Krušných hor přímo v centru tzv. černého trojúhelníku, v těsné blízkosti povrchového hnědouhelného lomu ČSA nedaleko Chomutova (obr. 1). Na místě se nachází množství průmyslových podniků včetně tepelných elektráren spalujících hnědé uhlí. Povodí *Na Lizu* naopak leží v relativně nedotčené krajině jižních Čech poblíž Šumavského národního parku (Fottová 2003). Povodí v této dvojici jsou srovnatelná z hlediska litologie horninového podloží, které je na obou povodích budováno rulou.



Obr. 2 Roční depozice S pod korunami stromů (průměr za období 1994 - 1996)

Poslední dvojice českých povodí je zastoupena malými povodími *Uhlířská* a *U dvou louček*. Povodí *Uhlířská* se nachází v severních Čechách nedaleko Liberce na vrcholcích Jizerských hor (obr. 1). Východněji lokalizované povodí *U dvou louček* leží na hřebenu Orlických hor nedaleko hranice s Polskem. Navzdory značné vzdálenosti jsou povodí co se kyselé zátěže týče srovnatelná. Obě povodí se řadí mezi extrémně znečištěné lokality (obr. 2).

Tabulka 1. Charakteristika studovaných lokalit

| lokality | Lysina | Pluhův Bor | Na Lizu | Jezeří | Birkenes | Uhlířská | U dvou louček |
|---|--------------------------------------|--|---|--|---|--|--|
| poloha | 50°03' N 12°40' E | 50°04' N 12°46' E | 49°04' N 13°41' E | 50°32' N 13°28' E | 58°23' N 08°15' E | 50°49' N 15°08' E | 50°13' N 16°29' E |
| nadmořská výška (m) | 829-949 | 690-804 | 828-1024 | 475-924 | 185-275 | 780-870 | 880-950 |
| plocha povodí (ha) | 27.3 | 21.6 | 99 | 261 | 41.6 | 187 | 33 |
| hornina | <i>hrubozrnný leukogranit</i> | <i>serpentinit</i> | <i>silimaniticko-biotitická pararula</i> | <i>hrubozrnná dvojslídna ortorula</i> | <i>granit</i> | <i>granit</i> | <i>dvojslídna ortorula</i> |
| půdní typ (%) | hnědá kyselá půda; rašelinová půda 1 | hnědá půda | hnědá kyselá půda | hnědá kyselá půda | hnědá kyselá a podzolovaná půda v nadloží tilu 23; rašelinová půda 56; skalní výchoz 9; rašelina 13 (Kvindesland et al. 1994) | hnědá půda podzolovaná 90; rašeliniště 23 | hnědá půda podzolovaná 90; rašelinová půda 10 |
| vegetace (%) | <i>smrk ztepilý</i> | <i>smrk ztepilý</i> 92; <i>borovice lesní</i> 8 | <i>smrk ztepilý</i> 85; nezalesněno 15 | <i>smrk ztepilý</i> 11; <i>buk</i> 26; 15-ti letý smíš. les 63 | <i>smrk ztepilý</i> 79; <i>borovice lesní</i> 10; listnaté stromy 11 | <i>smrk ztepilý</i> 37; 15-ti letý jehlič. les 63 | <i>smrk ztepilý</i> 21; 15-ti letý jehlič. les 79 |
| průměrná teplota (°C) | 5.0 | 6.0 | 4.6 | 6.3 | 5.4 | 4.0 | 5.0 |
| roční úhrn srážek (mm) | 830 | 780 | 760 | 680 | 1440 | 1207 | 1996 |
| Roční depozice SO₂-S pod korunami smrků (1994) (kg S ha⁻¹) | 32 | 26 | 9 | 67 | 13 | 71 | 83 |
| odtokem vážené průměrné pH odtoku | 4.08 | 6.95 | 6.32 | 5.55 | 4.51 | 4.7 | 4.9 |

Jestliže v roce 1994 dosahovala na povodí *Uhlířská* depozice síry pod korunami smrků 71 kg S ha^{-1} , na povodí *U dvou louček* to bylo dokonce 83 kg S ha^{-1} (tab. 1). Horninové podloží je na povodích rozdílné. Povodí *U dvou louček* je tvořeno rulou srovnatelnou s tou, která formuje povodí *Jezeří* a *Na Lizu*. Na těchto třech povodích lze očekávat střední citlivost půd a vod na kyselou depozici. Povodí *Uhlířská* je naopak budováno klasickým granitem z velké části podobným tomu, který se nachází na povodí *Birkenes* v Norsku. Obě granitová povodí pravděpodobně budou velmi citlivá na kyselou depozici. Odolnost povodí *Uhlířská* a *U dvou louček* může být navíc ovlivněna rašelinou, respektive rašelinou půdou, která pokrývá část povodí podél pokryta potoka. Podobně jako na *Birkenes* je i zde možné předvídat vliv organických látek na acidobazické vlastnosti povrchové vody.

Povodí *Birkenes* patří mezi klasické lokality dlouhodobého studia acidifikace povrchových vod v Norsku (Kvindesland et al. 1994). Monitorovací systém produkuje podobná hydrochemická data, jaká známe z České republiky. Podobná metodika získávání dat zajišťuje vzájemnou srovnatelnost českých a norských povodí a kvalitní interpretaci výsledků. Povodí *Birkenes* leží 30 km severně od města Kristiansand v nejjižnější části Norska (obr. 1). Lokalita se řadí mezi nejznečištěnější oblasti ve Skandinávii, které trpěly antropogenní depozicí okyselujících látek přinesených ze vzdálených oblastí Evropy (Henriksen 1988). Přesto činila depozice S pod korunami smrků v roce 1994 13 kg S ha^{-1} , což bylo jen o 4 kg více než v relativně čisté oblasti Šumavy (obr. 2, tab. 1). *Birkenes* se nachází nedaleko mořského pobřeží (cca 20 km), a při silných deštích je přírodně okyselován depozicí mořských solí (Mulder et al. 1990). Podložní granit je pokryt půdami a sedimenty s genezí ovlivněnou glaciálními jevy z doby zalednění (til apod.). Asi 13% plochy povodí podél toku je pokryto až 2,5 m mocnými rašelinami, a k tomu dalších 56% plochy povodí tvoří rašelinná půda (Easthouse et al. 1992, Kvindesland et al. 1994). Povodí reprezentuje přírodní podmínky značně odlišné od těch, jaké nacházíme na povodích v České republice. Charakter půdního pokryvu, současné klima nebo depozice mořských solí mají tendenci kyselost půd a vod spíše zvyšovat. Srovnání malých povodí v Čechách s povodím *Birkenes* tedy umožňuje lépe porovnávat a interpretovat účinky kyselé depozice na povrchové vody v přírodně odlišných prostředích.

Metodika práce

Odběry vzorků a jejich chemická analýza

Malá povodí sítě GEOMON v České republice

Malá povodí jsou hydrologické jednotky o velikosti 20 až 200 hektarů zřízená za účelem studia látkových toků v přírodních ekosystémech. Pravidelné sledování malých povodí v síti GEOMON bylo na většině z nich zahájeno v roce 1994. Dlouhodobé časové řady obsahují souvislé sledování vstupů a výstupů kationtů, aniontů a kovů, hodnot pH a alkality. Metodika odběrů vzorků a chemické analýzy byly pro účely monitorovacího systému standardizovány, aby se zajistila vzájemná srovnatelnost a maximální spolehlivost naměřených dat (Fottová 1995, Fottová & Skořepová 1998, Fottová 2003, Fottová et al. 2006). Odběry vzorků na povodích probíhají jednou měsíčně. Odebírají se kumulované srážky na volné ploše, srážky pod korunami stromů a povrchové vody. K odběrům depozice na volné ploše a pod korunami stromů se používá speciálně upravená polyetylenová nálevka s ostrými hroty zabraňujícími usedání ptáků. Láhev má úzké hrdlo s monofilovým filtrem, které je spojeno se zásobní lahví. Celé zařízení je umístěno 1,5 m nad zemí. Pevné srážky v zimním období se odebírají do válcových nádob. Odběrová zařízení se ponechávají exponovány atmosférické depozici po dobu jednoho měsíce. Kumulativní vzorek z devíti zařízení umístěných v pravidelné čtvercové síti 10 x 10 m se slévá v jeden směsný vzorek, a po změření objemu se předává do laboratoře. Vzorek povrchového odtoku se odebírá každý měsíc společně se srážkami v závěrovém profilu potoka. Profil je vybaven přepadem a pomocí limnigrafu se kontinuálně zaznamenává výška hladiny, ze které se pomocí konsumpční křivky dají odečítat průtoky.

Vzorky vod ze všech povodí jsou analyzovány pomocí standardních metod v akreditovaných laboratořích České geologické služby (Fottová & Skořepová 1998, Fottová 2003, Fottová et al. 2006). Pro stanovení koncentrací hlavních kationtů (Na, Mg, Ca, K, Mn, Li, Fe, Al, Zn, SiO₂) se používá plamenová atomová absorpční spektrometrie. Měření probíhá na přístroji AA spektrometr PE-3100, AAnalyst 100. Doplnkovou metodou je optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) s měřením na přístroji Thermo Jarrell Ash Iris Advantage. Stopové prvky (Cu, Pb, As, Cd, Be, Al, Co, Cr, Mo, Ni, V) se stanovují metodou atomové absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací. Měření se provádí na přístroji AA spektrometr PE 4100+HGA 700. Stanovení aniontů SO₄²⁻, NO₃⁻ a

Cl^- probíhá metodou iontové kapalinové chromatografie na iontovém chromatografu Shimadzu LC-6A. pH odebraných vod se měří kombinovanou skleněnou elektrodou s pH metrem Radiometer Copenhagen. KNK povrchového odtoku se stanovuje Granovskou titrací přidáváním 0,1 M HCl. Vyvolané změny pH titrované vody se sledují pomocí pH metru Radiometer Copenhagen. KNK vody do bodu ekvivalence při titraci se vyhodnocuje matematickou metodou podle Grana (Gran 1952).

Povodí v Norsku

Monitoring na malých povodích v Norsku byl započat za účelem studia acidifikace povrchových vod. Na rozdíl od české sítě založené až v 90. letech, zde byl monitoring zahájen již o dvacet let dříve, v 70. letech. Hustota odběrů je oproti povodím u nás také větší. Zatímco pod korunami smrků se srážky nechávají kumulovat po dobu jednoho týdne, na volné ploše jsou odebírány dokonce každý den. Voda v povrchovém odtoku je za běžných hydrologických podmínek odebírána jednou týdně, v době hydrologických událostí to bývá častěji podle aktuálních okolností. Srážková voda na otevřeném prostranství a pod korunami stromů je odebírána do otevřené plastové láhve umístěné 2 m nad zemí. Na plochu 314 cm² připadá jedno odběrové zařízení (Horntvedt et al. 1992, Lydersen 1994). Množství srážek je zaznamenáváno meteorologickou stanicí umístěnou 1 km od povodí. Norsko je charakteristické vysokými srážkovými úhrny, povodí Birkenes je navíc poměrně vzdálené od průmyslových zón. V takových oblastech představují srážky odebírané touto metodou v zásadě jen mokrou depozici. Suchá složka se na celkové depozici podílí jen málo, a odebírá se zvlášť pomocí pumpy, která denně filtruje 17 m³ vzduchu. Filtry s uchycenými částicemi ze vzduchu jsou jednou týdně předávány k chemické analýze. Vzorky vody v povrchovém odtoku jsou odebírány jednou týdně do polyetylenové láhve o objemu 500 ml v uzávěru povodí. Uzávěrový profil je osazen Thomsonovým přepadem a je vybaven limnigrafem zaznamenávajícím výšku hladiny, ze které se počítá průměrný denní průtok.

Chemická analýza mokré depozice na volné ploše a pod korunami stromů se provádí standardními metodami v laboratořích NILU a Norského institutu lesního hospodářství a využití krajiny (Ogner et al. 1991, Tørseth & Mano 1997, Tørseth et al. 2001). Hlavní kationty Ca, Mg a K jsou měřeny metodou plamenové atomové absorpční spektroskopie v acetylenovém plameni. Pro stanovení Na se používá metoda plamenové emisní spektroskopie. Iontovou chromatografií se stanovují hlavní anionty SO_4^{2-} , NO_3^- a Cl^- . pH je měřeno

potenciometricky s oddělenou skleněnou a referenční elektrodou pomocí pH metru Orion Research 901 Ion Analyser.

Vzorky odtokové vody se chemicky analyzují v laboratořích NIVA pomocí standardních metod (Lydersen 1994, Skjelkvåle & Henriksen 1995). Hlavní kationty se analyzují plamenovou atomovou absorpční spektrometrií na přístroji Perkin Elmer 560. Aniony SO_4^{2-} a Cl^- jsou měřeny iontovou chromatografií přístrojem Waters ILC-1 Ion Chromatograph. Pro stanovení NO_3^- se používá fotometrická absorpce na vlnové délce 545 nm, a měření probíhá na autoanalyzátoru Technicon II Autoanalyser. pH je měřeno potenciometricky pH metrem Orion Research 901 Ion Analyser s oddělenou skleněnou a referenční elektrodou. Laboratorně stanovená KNK odtokové vody na Birkenes nebyla pro účely této studie k dispozici, a byla proto nahrazena vypočítanou KNK pomocí Reussovy definice (Reuss et al. 1986a):

$$\text{KNK} \approx 2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] - 2[\text{SO}_4^{2-}] - [\text{NO}_3^{-1}] - [\text{Cl}^{-1}]$$

S ohledem na monitorovací rozvrh, který nebyl na vybraných lokalitách identický, je délka použitých časových řad a hustota odběrů různá. Zatímco pravidelné sledování většiny českých povodí bylo zahájeno až v roce 1994, na Lysině a Pluhově Boru to bylo již o čtyři, respektive tři roky dříve. Nadstandardní jsou i odběry povrchového odtoku, které jsou realizovány v kroku čtrnácti dnů, a v případě hydrologických událostí dokonce i častěji. Datové řady použité v této studii představují následující období: Pluhův Bor: 1991 - 2005; Lysina: 1990 - 2005; Jezeří: 1994 - 1999; Na Lizu: 1994 - 2006; Uhlířská: 1994 - 2005; U dvou louček: 1994 - 2005; Birkenes: 1985 - 1999. Časová řada podkorunových srážek na Birkenes zahrnuje týdenní měření z období let 1986 - 2002.

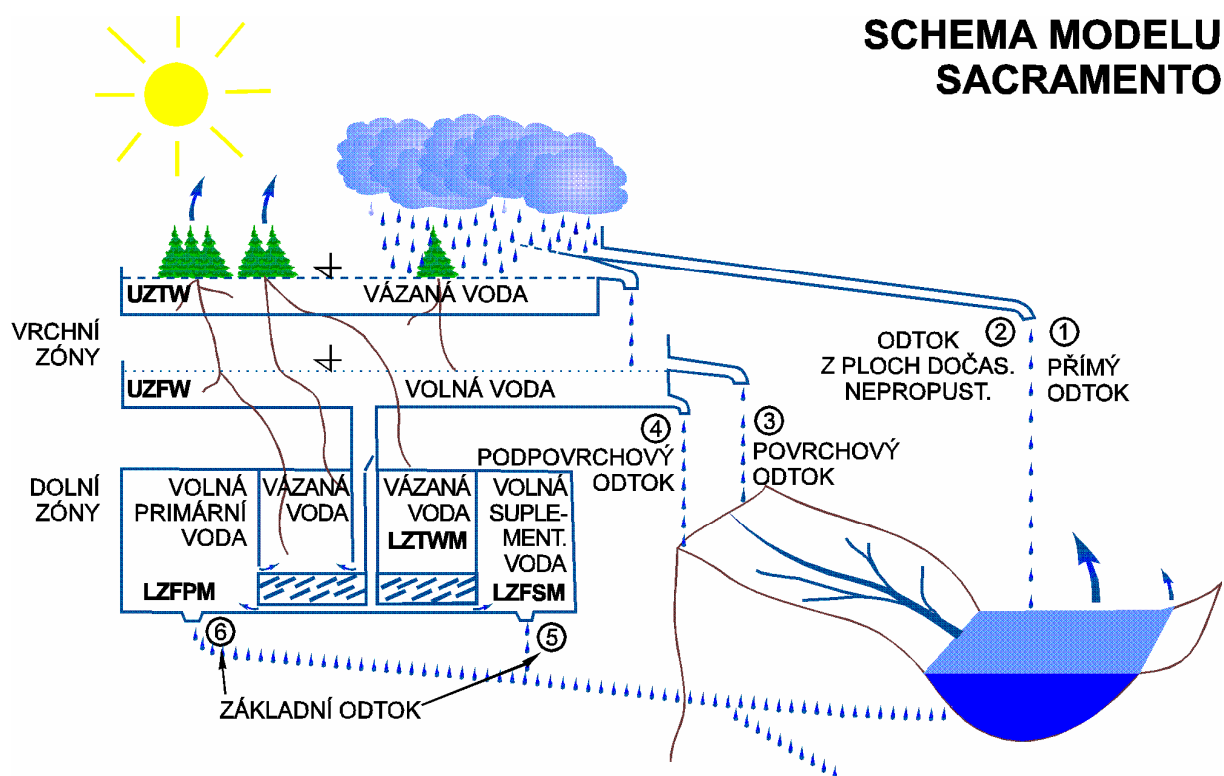
Statistické metody zpracování dat

Statistická analýza byla provedena v prostředí statistického software S-plus 6.0. Koncentrace H^+ byly před analýzou převedeny do logaritmického měřítka, aby byla dosažena normalita testovaných dat. Testovaná byla hypotéza, zda-li koncentrace H^+ v podkorunové srážce a velikost srážkových úhrnů přímo ovlivňují koncentrace H^+ v povrchovém odtoku. Test byl proveden Lineárním mixovaným modelem, a povodí byla v testu zahrnuta jako náhodný prvek (Crawley 2002). Rozdíly mezi povodími v koncentracích H^+ v povrchovém odtoku byly testovány pomocí jednofaktorové analýzy rozptylu (ANOVA). Významnost rozdílů mezi

průměrnými koncentracemi H^+ na jednotlivých povodích byla poté zkoumána Tuckeyovou metodou „opravdových průkazných vzdáleností“. Dlouhodobé trendy v časových řadách byly analyzovány s využitím neparametrického Mann-Kendallova testu.

Metoda separace celkového odtoku do odtokových složek

Na studovaných povodích bylo v celém období provedeno kontinuální rozčlenění celkového odtoku do jednotlivých odtokových složek. Následným skládáním složek odtoku byla simulována tvorba odtoku vyvolaná hydrologickými událostmi.



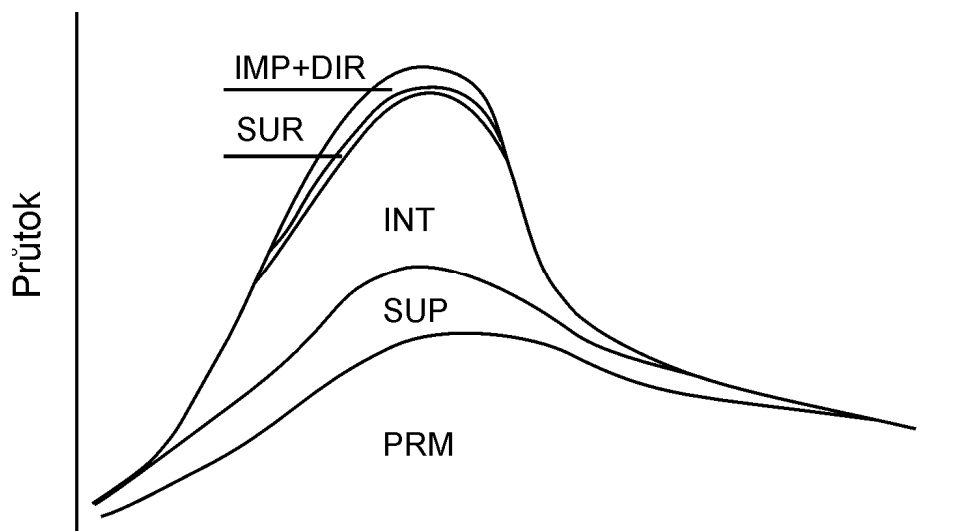
Obr. 3 Schéma modelu SAC-SMA

Za tímto účelem byl na vybraných povodích aplikován koncepční hydrologický bilanční model SAC-SMA (Sacramento soil moisture accounting model), pomocí kterého byly z hydrologických záznamů simulovány srážko-odtokové poměry (Burnash 1995)(obr. 3).

Model SAC-SMA je v České republice již tradičně používán pro simulaci odtoku na různých velkých povodích (Buchtele 1993, Buchtele 1996a, Buchtele et al. 1996b, Buchtele et al. 2000, Hejzlar et al. 2003, Krám et al. 2005). Strukturovaný model SAC-SMA a další modely s podobnou strukturou (Stanfordský, Tank, HBV aj.) rozčleňují povodí do několika nad sebou

uspořádaných vertikálních a horizontálních rezervoárů (obr. 3). Meteorická voda, která na povodí dopadne, je buď evapotranspirací vrácena zpět do atmosféry, je v rezervoáru určitou dobu zadržena (intercepce) nebo se vsákne do ještě hlubšího rezervoáru. Vody z jednotlivých rezervoárů vytvářejí *složky odtoku*, které podle hydrologických podmínek určitým dílem přispívají k celkovému odtoku.

Vstupem do modelu jsou denní srážkové úhrny, průměrná denní teplota a průměrný denní průtok. Parametry modelu zase představují proměnné, jejichž obměnou se simulují specifčnosti studovaného povodí. Příkladem parametrů jsou fyzikálně-geografické charakteristiky povodí, jednotkový hydrogram, vlastnosti jednotlivých nádrží (velikost, naplňování a vyprazdňování) nebo klimatické podmínky. Do modelu je také začleněn Andersonův sněhový model. Proces kalibrace modelu probíhá tak, že jsou parametry ručně (nabízí se i automatická kalibrace) upravovány do doby, než se simulovaný hydrogram maximálně shoduje s naměřeným hydrogramem. Míra shody se kontroluje ve výstupním souboru pomocí statistických veličin jako je Pearsonův korelační koeficient a směrodatná odchylka.



Obr. 4 Schematizovaná tvorba odtoku

Hlavním výstupem modelu jsou denní průměrné průtoky v uzávěrovém profilu povodí. Simulovaný denní průtok lze graficky znázornit jako hydrogram, a ten souvisle rozčlenit na procentuální objemové příspěvky jednotlivých složek odtoku (obr. 4). Model separuje odtok do šesti odtokových složek, z toho jsou tři povrchové a tři podpovrchové (Burnash 1995).

V období základního odtoku vyčleňuje model dvě podpovrchové složky, *primární podzemní odtok* (PRM) a *suplementární sezónní podzemní odtok* (SUP). Rezervoár, který zásobuje primární složku je lokalizován v nejhlubších částech skalního podloží. Rezervoár zásobující suplementární složku je lokalizován v mělkých částech skalního podloží nebo v hlubších půdách. Hypodermický odtok stále patří k podpovrchovému odtoku tzv. *interflow* (INT), a pochází z mělkých přípovrchových půdních zón. V období silnějších dešťových srážek se v odtoku může objevit i některá ze tří povrchových složek. Skalní výchozy a rašeliniště představují trvale nepropustné plochy, na kterých se tvoří *povrchový odtok* (IMP). Při silnějších deštích se půda saturuje a přestane přijímat dešťovou vodu. Voda, která se nevsákne do půdy je odvedena povrchem přímo do odtoku - *přímý odtok* (DIR). Poslední typ povrchového odtoku vzniká, když velikost dešťové srážky překročí infiltrační kapacitu půd. Poté je voda odvedena do vodoteče po povrchu - *povrchový odtok* (SUR). Všechny tři povrchové typy odtoku reprezentují nejrychlejší prvek odtoku, který nepřichází do kontaktu s horninovým prostředím.

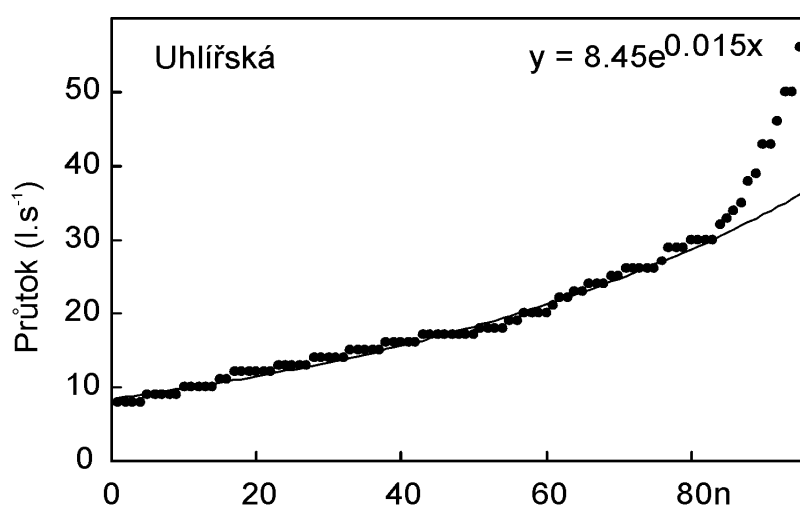
Simulace tvorby odtoku

Tvorba odtoku vyvolaná hydrologickou událostí byla simulována pomocí odtokových složek modelu SAC-SMA. Simulaci lze provést, známe-li proporcionální zastoupení jednotlivých složek odtoku za celé studované období. V nejsušších obdobích roku za nejnižšího stavu vody (období krátkých méně intenzivních srážkových událostí) převládá ve vodoteči primární podzemní složka. Ta je téměř vždy doprovázena určitým podílem suplementární sezónní složky. Období, kdy v odtoku převažuje primární složka nad suplementární bylo označeno za *první fázi tvorby odtoku* (PRM>SUP). Voda má v první fázi relativně nejdelší dobu zdržení, a tak má dostatečný čas na interakci s horninovým prostředím. Jak postupuje hydrologická událost (středně intenzivní srážkové události, začátek a konec větší srážkové události) roste hladina podzemní vody, a voda začne zasahovat do mělkých pater skalního podloží nebo až do nadložních hlubokých půd. V celkovém odtoku se to projeví postupnou převahou suplementární složky nad primární (SUP>PRM). Takové období bylo označeno jako *druhá fáze tvorby odtoku*, a dochází při ní k ředění primárního odtoku mladší méně alkalickou vodou ze suplementární složky. Při dalším zesílení hydrologické události (bouřkové události, trvající deště nebo plošné tání sněhu) se k předchozím dvěma složkám základního odtoku přidává hypodermický odtok z mělkých půd. Mělká voda s krátkou dobou zdržení pochází ze svrchní organické části půdního profilu, a je proto relativně kyselá. Její přibývajícím množstvím způsobuje ředění předchozích dvou složek odtoku. Hydrologické podmínky, za kterých je

v odtoku přítomen i hypodermický odtok, byly označeny jako *třetí fáze tvorby odtoku* (PRM+SUP+INT).

Vyčlenění období základního odtoku

Vyčlenění období základního odtoku v hydrogramu bylo provedeno kvalifikovaným odhadem tak, že byla porovnána tvorba odtoku s chemismem vody. Období s nejvyšší alkalitou vody bylo dále interpretováno jako období základního odtoku.



Obr. 5 Ukázka stanovení podzemního odtoku metodou Killeho na povodí Uhlířská

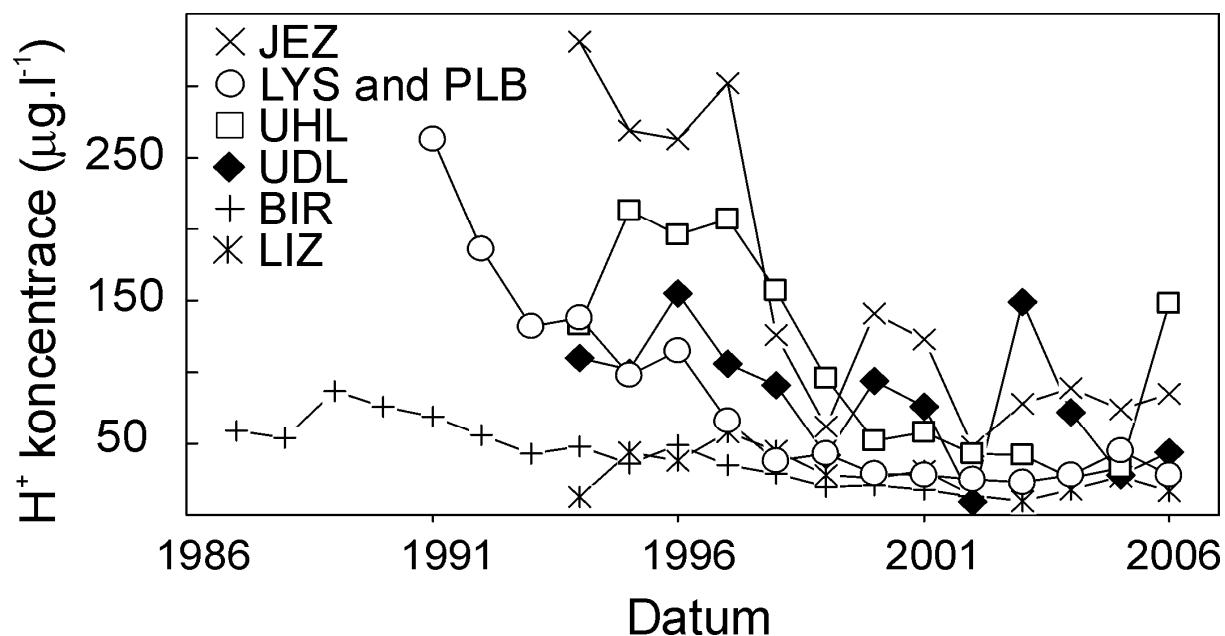
Pokud to rozsah datové řady umožnil, byl základní odtok stanoven pomocí známé a snadno aplikovatelné metody tradičního matematického zpracování podle Killeho (Kille 1970). Základním předpokladem použití je dostatečně dlouhá datová základna průměrných denních průtoků. Metoda využívá minimální průměrný denní průtok z každého studovaného měsíce. Ty se pak seřadí podle velikosti a vynesou se do grafu v semilogaritmickém měřítku (obr. 5). Spodní část množiny bodů se proloží přímkou, a z ní, po přenesení do lineárního zobrazení, vznikne exponenciála. Křivka vymezuje plochu, představující dlouhodobou průměrnou hranici základního odtoku. Pokud je okamžitý průtok ve vodoteči menší než tato hranice, je vodoteč dotována převážně vodou z podzemních zón. Pokud je průtok nad touto hranicí, je odtok směsí podzemní, půdní a případně povrchové vody. Killeho metoda se také stala základem modelu GROWA, který se používá pro stanovení velikosti infiltrace podzemních vod (Bogena et al. 2005). Rozdělením chemických databází povrchového odtoku

do dvou skupin podle této hranice byly získány oddělené databáze pro základní odtok a pro odtok v době hydrologických událostí.

Výsledky

Koncentrace H^+ pod korunami smrků

Pro srovnání lokalit z pohledu vývoje a gradientu znečištění byly vybrány koncentrace H^+ pod korunami smrkového porostu (obr. 6). Podkorunová depozice byla zvolena z důvodu převažujícího pokrytí terénu zralým smrkovým porostem. Ostatní plocha povodí je pokrytá porostem mladých smrků, které byly vysazeny po emisní kalamitě v 70. až 90. letech minulého století. Nedostatkem datových podkladů je, že kromě povodí *Birkenes* (BIR) nezachycují časové řady období nejvyšších emisí, ani následný prudký pokles v 80. letech.



Obr. 6 Vývoj průměrných ročních koncentrací H^+ v podkorunových srážkách na studovaných lokalitách.

Nejdelší řada v ČR pochází z povodí *Lysina* (LYS) a *Pluhův Bor* (PLB) ve Slavkovském lese, kde začíná rokem 1991. Monitoring na ostatních povodích začal až rokem 1994, kdy už byla úroveň emisí v České republice na méně než polovině své hodnoty z první poloviny 80. let (Kopáček & Veselý 2005), ale stačil zachytit alespoň poslední fázi klesajícího trendu z 90. let.

Ve zmíněném období nastal nejvýraznější pokles kyselé depozice v letech 1997 až 1999. Pak následovalo vyrovnání a stabilizace hodnot depozice, které se od té doby již výrazně

nezměnily. Na spodní hranici gradientu znečištění v České republice leží povodí *Na Lizu* (LIZ). Koncentrace H^+ v podkorunové srážce na počátku 90. let zde nepřesahovaly $50 \mu\text{g.l}^{-1}$ (pH = 4,3) a v současné době se stabilizovaly na hodnotách, které nepřesahují hranici $20 \mu\text{g.l}^{-1}$ (pH = 4,7).

Je překvapivé, že povodí *Birkenes*, ležící v jižním, znečištěném regionu Norska, mělo v době vysokých emisí v 80. letech podkorunové koncentrace H^+ jen nepatrně vyšší než povodí *Na Lizu* v 90. letech. *Na Lizu* je přitom považované za jedno z nejčistších malých povodí v České republice. Na povodích *Uhlířská*, *U dvou louček* a *Jezeří* se ještě dnes stává, že jsou koncentrace H^+ i přes ohromnou redukci kyselé depozice vyšší než $70 \mu\text{g.l}^{-1}$ (pH = 4,2). Takové koncentrace byly na *Birkenes* v době před dvaceti lety. V současné době jsou přitom emise síry na úrovni období z počátku 20. století. *Jezeří* jednoznačně stojí na opačné straně gradientu než povodí *Na Lizu*. Kyselá depozice zde byla natolik dramatická, že koncentrace H^+ v podkorunové srážce dosahovaly na počátku 90. let až $300 \mu\text{g.l}^{-1}$ (pH = 3,5). Koncentrace H^+ pak mezi lety 1997 a 1999 prudce poklesly až na současné hodnoty $80 \mu\text{g.l}^{-1}$. O něco méně bylo kyselou depozicí zasaženo povodí *Uhlířská*. Hodnoty koncentrací H^+ v podkorunové srážce zde před posledním výrazným poklesem dosahovaly hodnot $200 \mu\text{g.l}^{-1}$ (pH = 3,7). V současnosti klesly pod hodnotu $50 \mu\text{g.l}^{-1}$. Trend kyselé depozice na povodí *U dvou louček* se částečně vymyká klasickému trendu v České republice. Obvykle je totiž pozorován pokles a následná stabilizace. *U dvou louček* ale není znát souvislý vývoj, koncentrace H^+ mezi jednotlivými roky spíše fluktuují. Je to dáno blízkostí hranic s Polskem, kdy je trend kyselé depozice řízen vývojem technického vybavení polských elektráren. Velikost kyselé depozice na povodí *U dvou louček* by se dala přirovnat Uhlířské. Přesto se zdá, že v posledních letech je kyselá depozice nižší, než byla v první polovině 90. let. Kyselá depozice na povodích *Lysina* a *Pluhův Bor* byla sice značně vysoká, ale již ne tak extrémní. Časový záznam koncentrací H^+ pod korunami smrků je delší než na ostatních povodích. Je z něj možné pozorovat enormní pokles na počátku 90. let. Koncentrace H^+ tehdy klesly během tří let z hodnot kolem $250 \mu\text{g.l}^{-1}$ na $100 \mu\text{g.l}^{-1}$. Přestože na těch nejvíce znečištěných povodích je časová řada o tři roky kratší, je možné porovnáním s Lysinou odhadnout, jak dramatické koncentrace na těchto povodích musely být ještě na počátku 90. let.

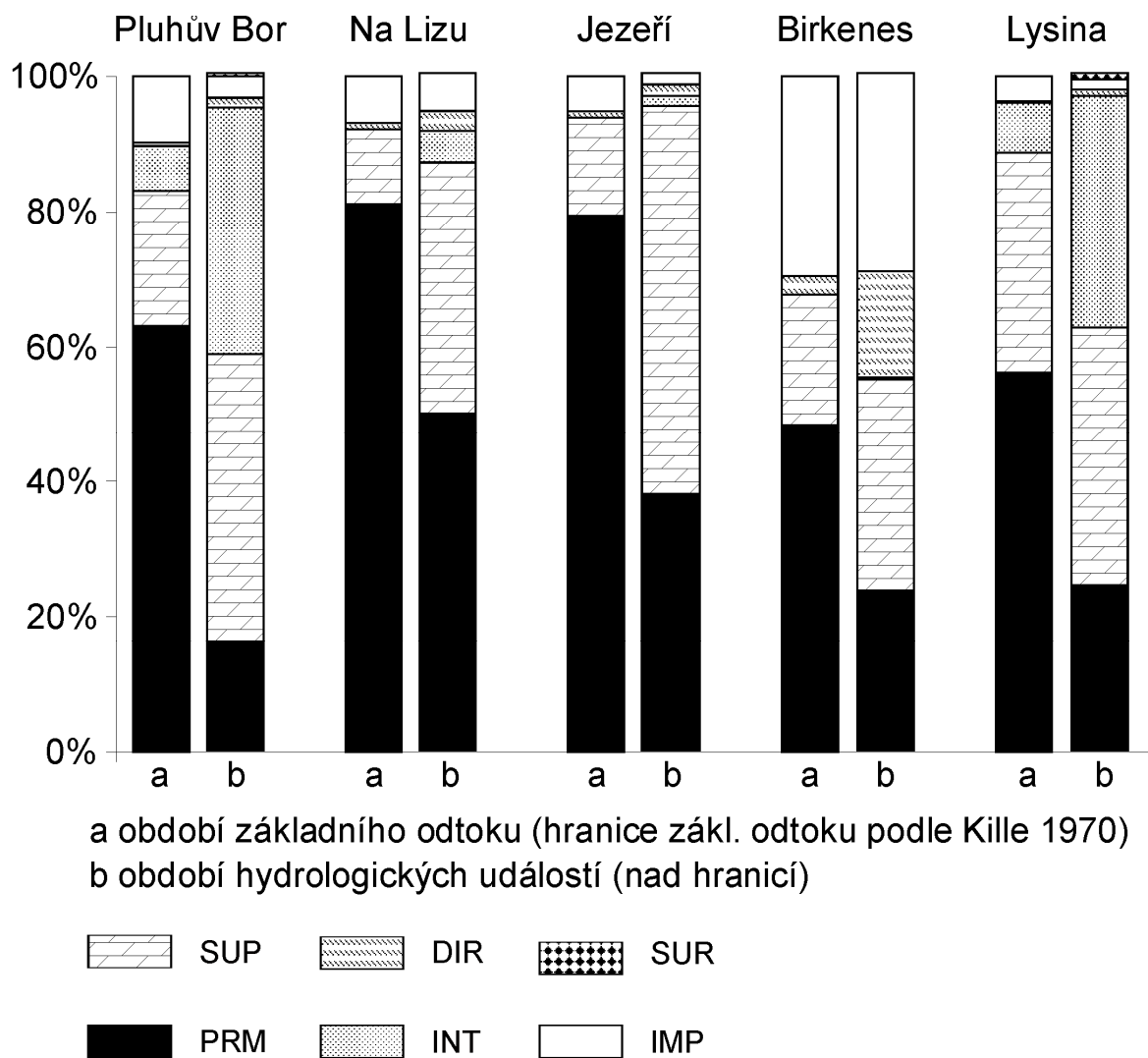
Skladba odtoku na studovaných povodích

Srážková voda dopadající na zemský povrch prosakuje různými cestami skrz povodí.

Z povodí je veškerá voda odváděna do koryta centrální vodoteče, kde se spolu vody z různě hlubokých rezervoárů mísí (půdní horizonty, rozpukané podloží). Poměr míšení těchto různě starých vod se neustále mění v závislosti na aktuálních srážkových podmínkách.

Za účelem stanovení procentuálních příspěvků jednotlivých rezervoárů k celkovému odtoku bylo vybráno pět ze sedmi studovaných povodí s dostatečně rozsáhlou datovou základnou (*Pluhův Bor, Na Lizu, Jezeří, Lysina, Birkenes*). Simulace průtoku a separace hydrogramu byla provedena s jednodenním krokem pro období delší deseti let pomocí modelu SAC-SMA. Na studovaných povodích byla dosažena značná statistická shoda mezi naměřenými a simulovanými průměrnými denními průtoky v uzavěrovém profilu. Na jednotlivých povodích *Pluhův Bor, Na Lizu, Jezeří, Birkenes* a *Lysina* činil Pearsonův korelační koeficient 0,82, 0,82, 0,90, 0,82 a 0,83 při počtu stupňů volnosti v řádu tisíců. K tomu byl pomocí Killeho metody celý separovaný hydrogram na všech pěti povodích rozdělen na období základního odtoku (pod Killeho hranicí) a období hydrologických srážkových událostí (nad Killeho hranicí) (obr. 7).

Primární složka modelu (PRM), reprezentující čistou podzemní vodu z nejhlubších zón skalního podloží (pro jednoduchost dále jen **hlubší podzemní voda**), odtéká do vodoteče nepřetržitě po celý rok a tvoří stabilní základ odtoku. Po většinu doby se tato voda v korytě mísí s vodou z nadložních vrstev. Podle velikosti primární složky lze povodí rozdělit do dvou odlišných skupin (obr. 7). První skupinu tvoří povodí budovaná granitoidní horninou a serpentinitem (*Birkenes, Lysina* a *Pluhův Bor*). Na těchto povodích tvoří primární složka 50 až 60% podzemního odtoku, a při ředění v době hydrologických událostí klesá její podíl na méně než 25%. Na Lysině a Pluhově Boru připadá zhruba 40% zbývajících odtoku na suplementární složku modelu (SUP) z mělkých nádrží skalního podloží a hlubších půd (dále jen **mělká podzemní voda**). Zbývajících asi 35% odtoku připadá na hypodermický odtok (INT) z mělkých organických půd (dále jen **mělká půdní voda**) a povrchový odtok. Povodí *Birkenes* je výjimečné svým neobvykle velkým zastoupením povrchových složek v odtoku (DIR, IMP, SUR) a téměř nulovým příspěvkem hypodermického odtoku. Povrchové složky vytváří na *Birkenes* 30% základního odtoku a až 45% odtoku v době hydrologických událostí.



Obr. 7 Skladba odtoku na studovaných povodích

Do druhé skupiny patří povodí budovaná rulou (*Na Lizu, Jezeří*), kde je naprostá většina základního podzemního odtoku (cca 80%) tvořena hlubší podzemní vodou. V době hydrologických událostí reprezentuje hlubší podzemní voda 40 - 50% z celkového odtoku, a téměř veškerý zbývající objem je dotován mělký podzemní vodou. *Na Lizu* je jediné ze zkoumaných povodí, kde celoročně převažuje v odtoku hlubší podzemní voda. Mělká půdní voda a povrchové složky odtoku přispívají na rulových povodích k celkovému odtoku jen minimálním dílem (jednotky procent).

Změny chemického složení povrchového odtoku na malých povodí doprovázející srážkové události

Periodicky se opakující sezónní změny chemismu povrchového odtoku jsou reakcí na předchozí hydrologické události (dešťové přeháňky, tání sněhu). Změny chemismu jsou vyvolané tvorbou odtoku, při které se mění jeho skladba (změna podílů jednotlivých složek odtoku) a roste průtok vody ve vodoteči. Proces tvorby odtoku byl simulován skládáním tří podpovrchových složek odtoku z modelu SAC-SMA od těch nejstarších po nejmladší (PRM, SUP, INT). Korelace simulované tvorby odtoku s chemismem vody umožnila sledovat na studovaných povodích změny chemismu vyvolané změnami ve tvorbě odtoku (obr. 8 až 12). Povrchové složky byly ze simulace vyjmuty, vzhledem k jejich krátkému kontaktu s horninovým prostředím a celkově malým podílem na odtoku.

V první fázi tvorby odtoku, představující srážkově chudá období, převažuje hlubší podzemní voda (PRM), ke které postupně přibývá mělká podzemní voda (SUP)(PRM>SUP). Ve druhé fázi, charakterizované středně silnými hydrologickými událostmi, jsou v odtoku stále přítomny pouze tyto dvě složky. Mělká podzemní voda však již převažuje (SUP>PRM). Ve třetí fázi, v době intenzivních srážek, se mísí hlubší a mělká podzemní voda v různém poměru, a nově se objevuje mělká půdní voda (INT). Její objem v odtoku postupně přibývá. Ve třetí fázi tedy k tvorbě odtoku přispívají všechny tři podpovrchové složky (PRM+SUP+INT).

S přechodem odtoku z první do druhé až třetí fáze tvorby odtoku je spojený pokles Granovy alkality (dále bude užíváno pouze označení KNK). Ta se používá pro vyjádření acidobazických vlastností vody. Pokud má voda kladnou KNK, je alkalická, jestliže je KNK záporná, voda je kyselá. V první fázi tedy odtéká z povodí voda s nejvyšší KNK, která byla nejdelší dobu v kontaktu s horninovým prostředím. Ve třetí fázi je voda nejméně alkalická a je směsí podzemní a půdní vody ze všech hloubek povodí. První fáze tvorby odtoku se vyznačuje nejvyšší alkalitou, a proto je možné tuto fázi tvorby odtoku s velkou jistotou ztotožnit s obdobím základního odtoku.

V pozadí klesající KNK stojí změny koncentrací bazických kationtů a aniontů, které jsou vyvolány srážkovými událostmi. To odpovídá definici Reusse (Reuss & Johnson 1986b), podle které je KNK definována jako ekvivalentní množství kationtů silných bází, které se

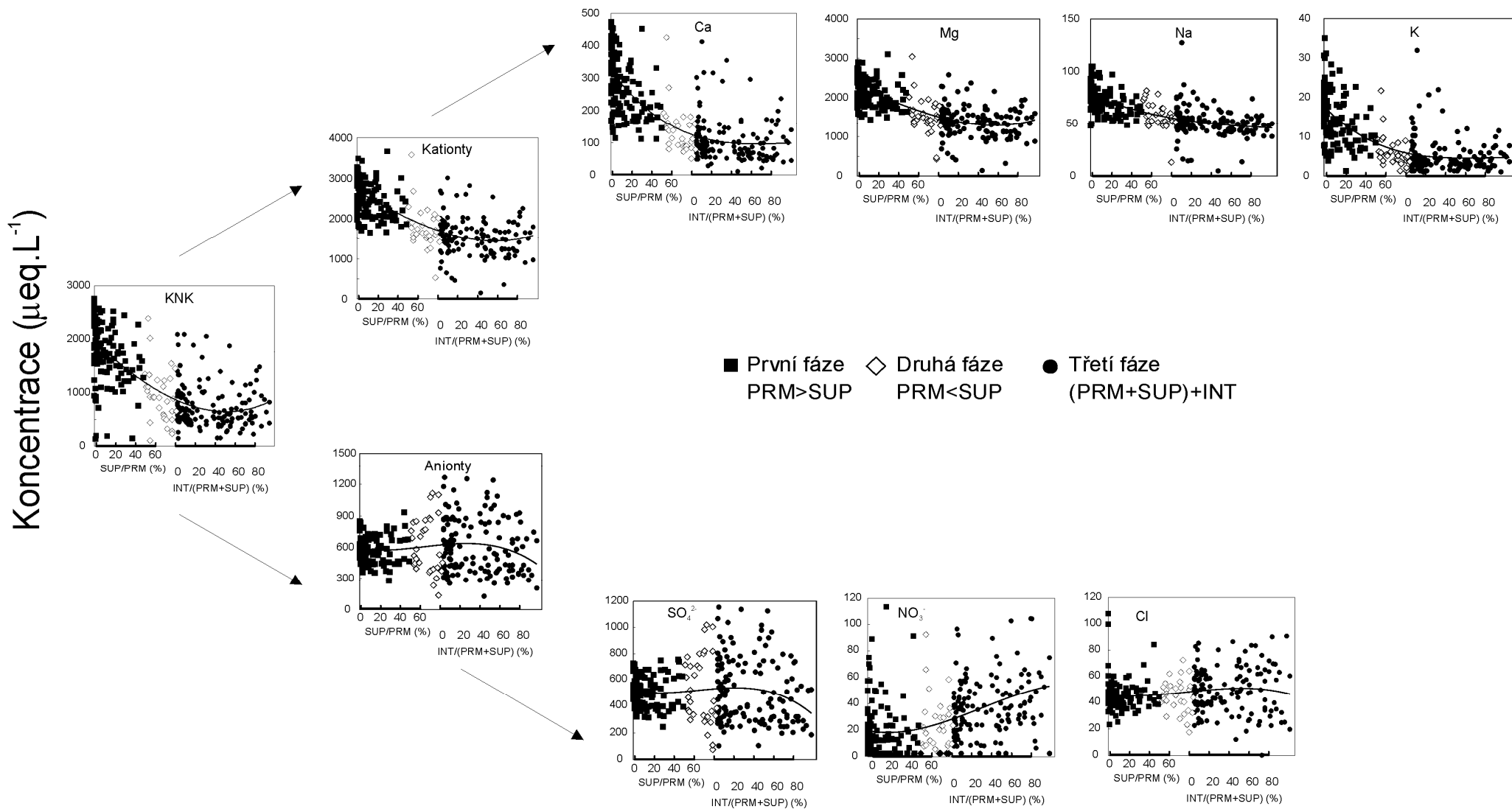
nevztahuje k aniontům silných kyselin. Sledování změn koncentrací těchto složek proto detailněji určí, která skupina kationtů nebo aniontů stojí v pozadí klesající KNK.

Pluhův Bor

Změny chemického složení vody vyvolané tvorbou odtoku jsou pro povodí *Pluhův Bor* prezentovány na schématu na obrázku 8. Alkalita je na *Pluhově Boru* velmi vysoká. Během první fáze tvorby odtoku dosahuje dokonce hodnot $2500 \mu\text{eq.l}^{-1}$ (hodnoty na levé straně diagramu). V následujících fázích je KNK velkou měrou redukována, přesto zůstává voda v odtoku stále velmi alkalická. Ve druhé fázi spadnou hodnoty KNK na $1000 \mu\text{eq.l}^{-1}$ (hodnoty uprostřed diagramu), a ve třetí fázi až na úroveň $500 \mu\text{eq.l}^{-1}$ (hodnoty na pravé straně diagramu). Průměrná hodnota KNK ve třetí fázi se nakonec rovná přibližně pětině hodnoty v počáteční fázi tvorby odtoku.

Ze schématu je patrné, že na *Pluhově Boru* se na poklesu KNK podílejí hlavně bazické kationty. Jejich celková koncentrace, dosahující v první fázi téměř $2500 \mu\text{eq.l}^{-1}$, se ve třetí fázi přiblíží hodnotě $1500 \mu\text{eq.l}^{-1}$. Pokles se týká všech bazických kationtů, ale hlavní podíl na poklesu KNK má Mg (v menší míře i Ca). To je dáno faktem, že v odtoku je řádově větší množství Mg než ostatních kationtů. Pokles koncentrací Mg odpovídá snížení o necelých $1000 \mu\text{eq.l}^{-1}$ na hodnotu $1500 \mu\text{eq.l}^{-1}$ ve třetí fázi tvorby odtoku. Pro porovnání, koncentrace Ca poklesly o $200 \mu\text{eq.l}^{-1}$ na hodnotu $100 \mu\text{eq.l}^{-1}$.

Celkové množství aniontů je tvořeno především SO_4^{2-} , jejich koncentrace jsou ale při tvorbě odtoku stabilní. Koncentrace ostatních aniontů, mezi nimi především NO_3^- a Cl^- , jsou ale prakticky zanedbatelné. To je důvod, proč NO_3^- neovlivní stabilitu KNK, přestože jejich koncentrace při srážkových událostech evidentně narůstají. Bilance KNK první fáze je řízena množstvím Mg a SO_4^{2-} aniontů.



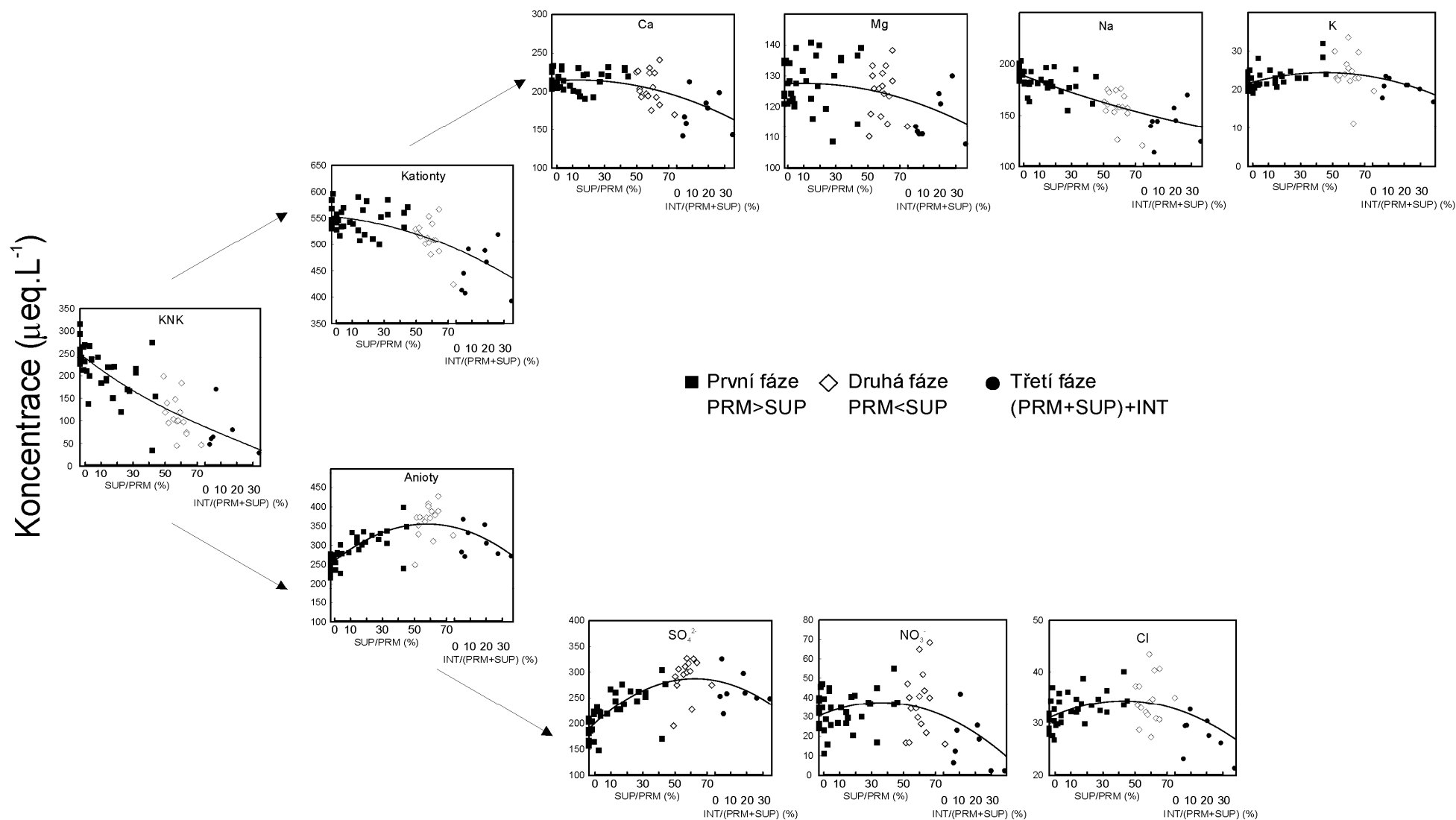
Obr. 8 Tvorba odtoku na povodí *Pluhův Bor* a s ní spojené změny koncentrací hlavních kationtů a aniontů

Na Lizu

Pro povodí *Na Lizu* je srážkově vyvolaná tvorba odtoku a s ní spojené změny chemismu povrchové vody zobrazena na obrázku 9. KNK povrchové vody je o řád nižší než na *Pluhově Boru*. V první fázi tvorby odtoku dosahuje KNK velikosti $250 \mu\text{eq.l}^{-1}$. Stejně jako na *Pluhově Boru*, dochází i *Na Lizu* při tvorbě odtoku k pětinasobnému poklesu KNK. Ve druhé fázi klesá KNK na hodnoty 100 až $150 \mu\text{eq.l}^{-1}$, a ve třetí fázi pak na $50 \mu\text{eq.l}^{-1}$.

Příčinou řádově nižší KNK jsou o řád nižší celkové koncentrace bazických kationtů v povrchové vodě v porovnání s *Pluhovým Borem*. Aby zůstala povrchová voda alkalická, musí zůstat ekvivalentní množství kationtů vyšší než anionů po celou dobu tvorby odtoku. Na rozdíl od *Pluhova Boru* se v odtoku na povodí *Na Lizu* nenachází žádný významně dominantní kationt. Kationty Ca a Na jen mírně převládají nad Mg, koncentrace K jsou o řád nižší. Pro Ca a Na jsou v první fázi tvorby odtoku typické koncentrace kolem $200 \mu\text{eq.l}^{-1}$ a pro Mg přibližně $130 \mu\text{eq.l}^{-1}$.

Koncentrace Ca, Na a Mg při tvorbě odtoku klesají, a tím přechodně oslabují alkalitu povrchové vody. Celková koncentrace kationtů ale klesá jen o pětinu z počáteční hodnoty $550 \mu\text{eq.l}^{-1}$. Propad KNK tedy není jen dílem klesajících kationtů, ale svůj podíl mají i anionty. Jejich celková koncentrace z přechodem do druhé fáze vzroste z 250 na $350 \mu\text{eq.l}^{-1}$. Pro nedostatek dat nelze ve třetí fázi určit jednoznačný trend. Anionty jsou opět z velké části zastoupeny SO_4^{2-} ionty. Ty také udávají hlavní trend při tvorbě odtoku. Koncentrace SO_4^{2-} vzrostou mezi první a druhou fází z 200 na $300 \mu\text{eq.l}^{-1}$. Při výpočtu KNK první fáze se od hodnoty $550 \mu\text{eq.l}^{-1}$ představující koncentraci kationtů odečítá 250 až $300 \mu\text{eq.l}^{-1}$ představující koncentraci aniontů.



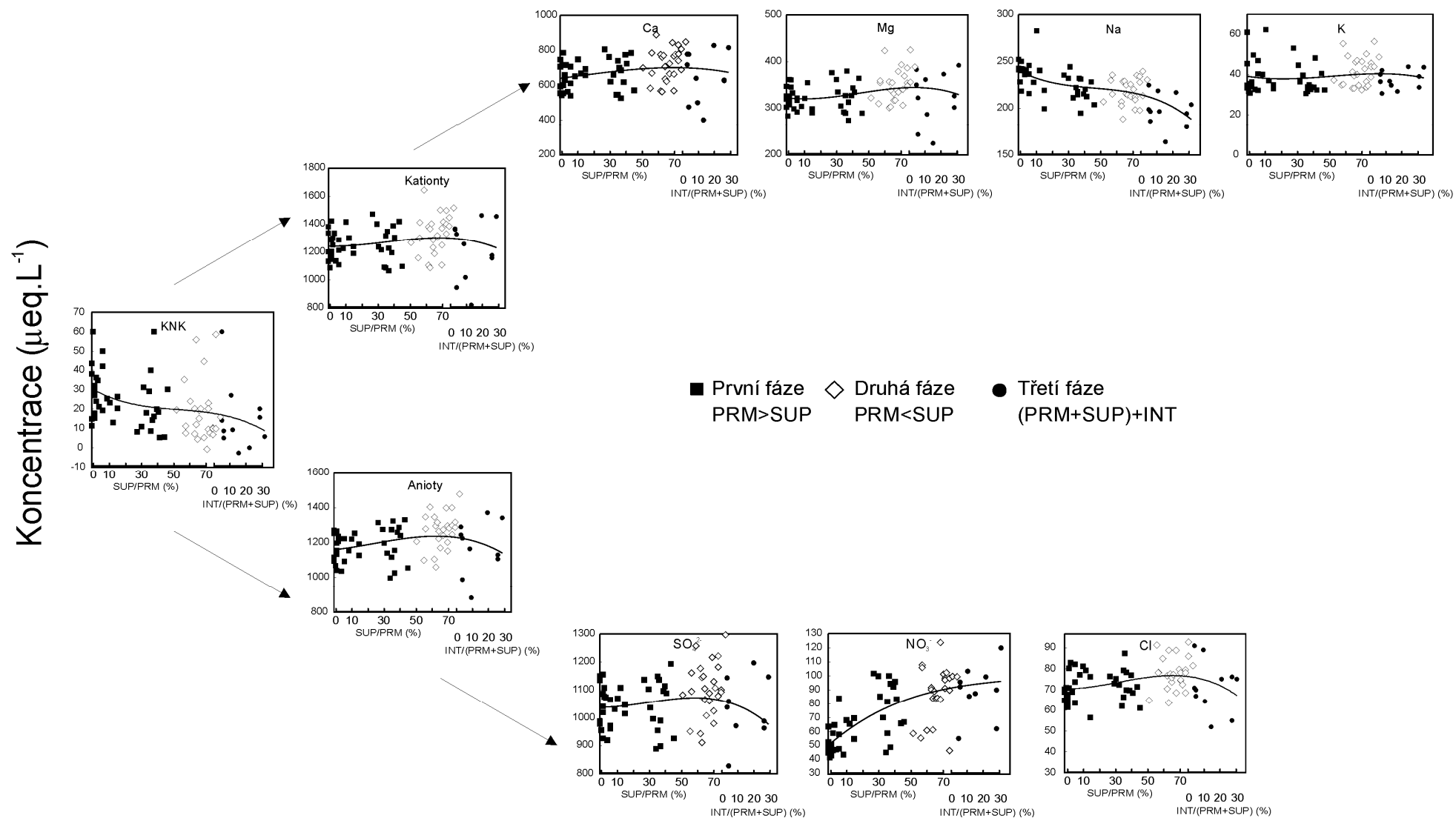
Obr. 9 Tvorba odtoku na povodí *Na Lizu* a s ní spojené změny koncentrací hlavních kationtů a aniontů

Jezeří

Krátkodobé změny chemismu, doprovázející tvorbu odtoku, jsou pro povodí *Jezeří* znázorněny v grafech na obrázku 10. Z grafu je evidentní, že povrchová voda je na *Jezeří* většinou ještě alkalická, KNK ale není příliš veliká. Její hodnoty se často dostávají k nulové hranici, a občas se stává, že se KNK dostane i do záporných hodnot. KNK je o řád nižší ($30 \mu\text{eq.l}^{-1}$ v první fázi) než na povodí *Na Lizu*, a dokonce o dva řády nižší než na Pluhově Boru. Je zajímavé, že se velikost KNK při tvorbě odtoku mění jen zvolna. Přesto se KNK dostává k nulové hranici hlavně během druhé a třetí fáze. Dlouhodobější propad KNK do oblastí záporných hodnot by přitom pro povrchovou vodu znamenal drastické zhoršení kvality.

Další rozbor chemismu přitom ukazuje, že množství bazických kationtů v odtoku není vůbec malé. Naopak. Oproti povodí *Na Lizu* s podobnou litologií jsou jejich koncentrace více než dvojnásobné ($1200 \mu\text{eq.l}^{-1}$ v první fázi). Značný podíl na vysokém obsahu kationtů má Ca ($600\text{-}700 \mu\text{eq.l}^{-1}$). Ten je doplněn Mg ($300 \mu\text{eq.l}^{-1}$) a Na ($250 \mu\text{eq.l}^{-1}$). Z uvedených kationtů pouze koncentrace Na při tvorbě odtoku mírně klesne (na $200 \mu\text{eq.l}^{-1}$). Koncentrace ostatních kationtů se při tvorbě odtoku nemění.

Vysoké koncentrace kationtů se i přes očekávání nepromítnou do vysoké KNK. Jejich koncentrace jsou totiž téměř stejně vysoké jako koncentrace aniontů. Koncentrace SO_4^{2-} dosahují extrémních hodnot $1000 - 1100 \mu\text{eq.l}^{-1}$, čímž si zajišťují naprostou převahu nad ostatními anioty. Silná dominance SO_4^{2-} také zcela potlačuje vliv ostatních aniontů. Přestože se koncentrace NO_3^- v průběhu hydrologické události podstatně mění, nijak významně se to neodráží ve změnách celkové koncentrace aniontů při tvorbě odtoku. Ty jsou totiž v zásadě stabilní ovlivněny stabilními koncentracemi SO_4^{2-} .



Obr. 10 Tvorba odtoku na povodí *Jezeří* a s ní spojené změny koncentrací hlavních kationtů a aniontů

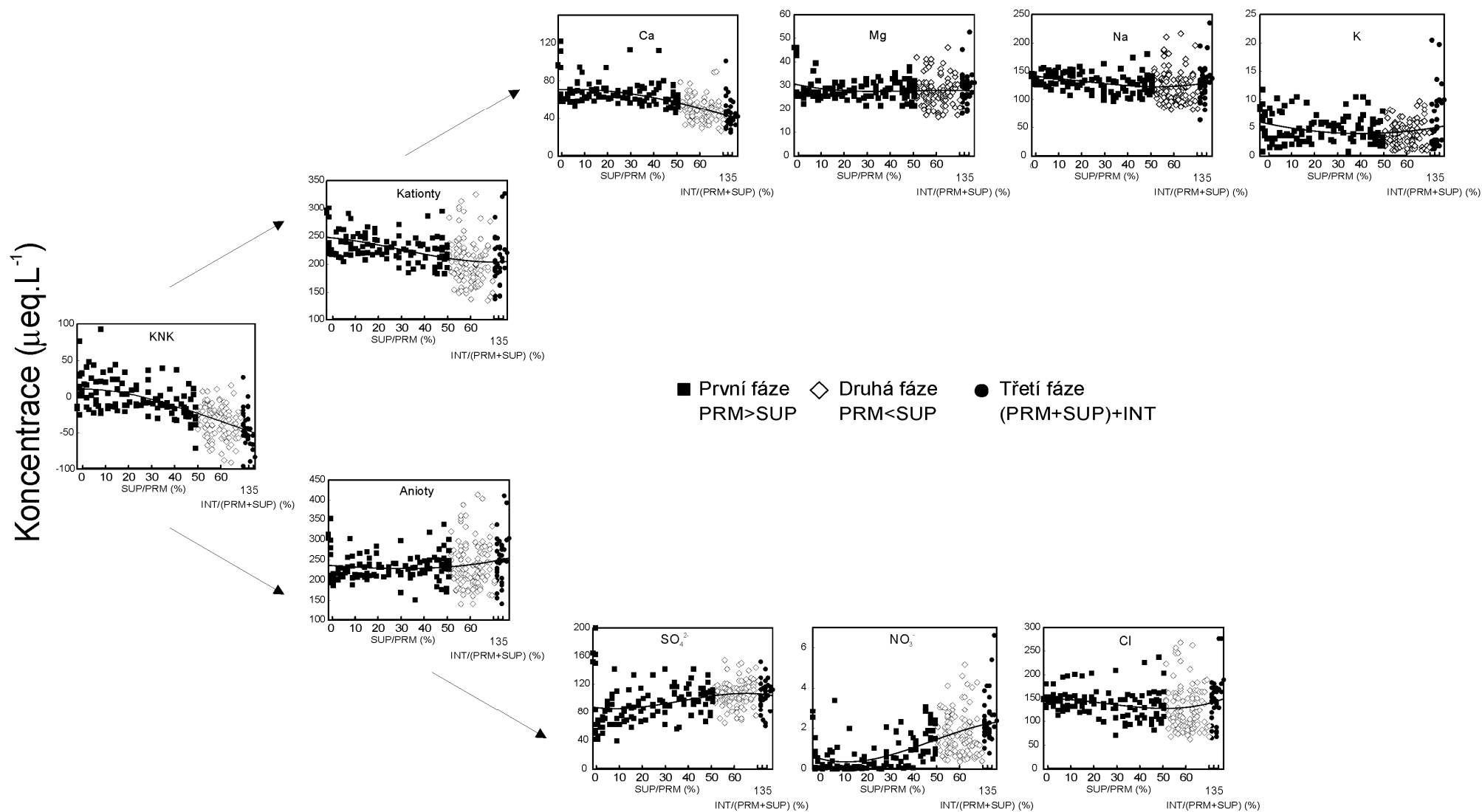
Birkenes

Pro povodí *Birkenes* jsou krátkodobé změny chemického složení vody v odtoku vyvolané srážkovými událostmi znázorněny na obrázku 11. *Birkenes* představuje povodí, jehož KNK přechází při tvorbě odtoku z oblasti kladných do oblasti záporných hodnot. Kladných hodnot dosahuje pouze v první fázi (okolo $20 \mu\text{eq.l}^{-1}$), a později zůstává KNK již většinou záporná. *Birkenes* je také jediné povodí, kde trend KNK je během počátku první fáze stabilní. KNK začne klesat přibližně v polovině první fáze, kdy odtok zároveň přechází do oblasti záporných hodnot (cca $-30 \mu\text{eq.l}^{-1}$).

Další zvláštností povodí *Birkenes* jsou nízké koncentrace kationtů i aniontů. Celková koncentrace bazických kationtů dosahuje pouhých $250 \mu\text{eq.l}^{-1}$. Přestože je Na dominantní kationt, jeho koncentrace se pohybují jen kolem $150 \mu\text{eq.l}^{-1}$. Druhým nejhojnějším kationtem je Ca, jeho koncentrace jsou ale více než o polovinu nižší ($70 \mu\text{eq.l}^{-1}$). Při tvorbě odtoku koncentrace kationtů nepatrně klesají. Trend v zásadě způsobují jen klesající koncentrace Ca (ze 70 na $50 \mu\text{eq.l}^{-1}$), protože koncentrace Na, ale i Mg a K jsou stabilní.

Úroveň aniontů je velmi nízká, ale jejich koncentrace (cca 200 - $250 \mu\text{eq.l}^{-1}$) jsou mírně vyšší než koncentrace kationtů. Proto je také KNK většinou záporná. Ze všech aniontů jsou nejvíce zastoupeny Cl^- . Zatímco jejich koncentrace jsou na úrovni $150 \mu\text{eq.l}^{-1}$, koncentrace SO_4^{2-} se pohybují jen mezi 60 a $120 \mu\text{eq.l}^{-1}$. Zastoupením Cl^- se *Birkenes* liší od malých povodí v Čechách, kde většinou převládají SO_4^{2-} . Koncentrace SO_4^{2-} je zde dokonce nižší než na povodí *Na Lizu*, které je přitom považované za čisté. Dalším atypickým projevem je téměř nulový obsah NO_3^- . Běžné jsou koncentrace NO_3^- o více než jeden řád nižší oproti českým povodím. Koncentrace aniontů zaznamenávají při tvorbě odtoku jen velice slabý nárůst. Ten je způsoben SO_4^{2-} ionty, jejichž koncentrace vzrostou přibližně z 80 na $100 \mu\text{eq.l}^{-1}$.

Dominující Cl^- anionty zůstávají konstantní. Nárůst NO_3^- je sice patrný, ale s ohledem na nízké koncentrace nemá žádný vliv na propad KNK.



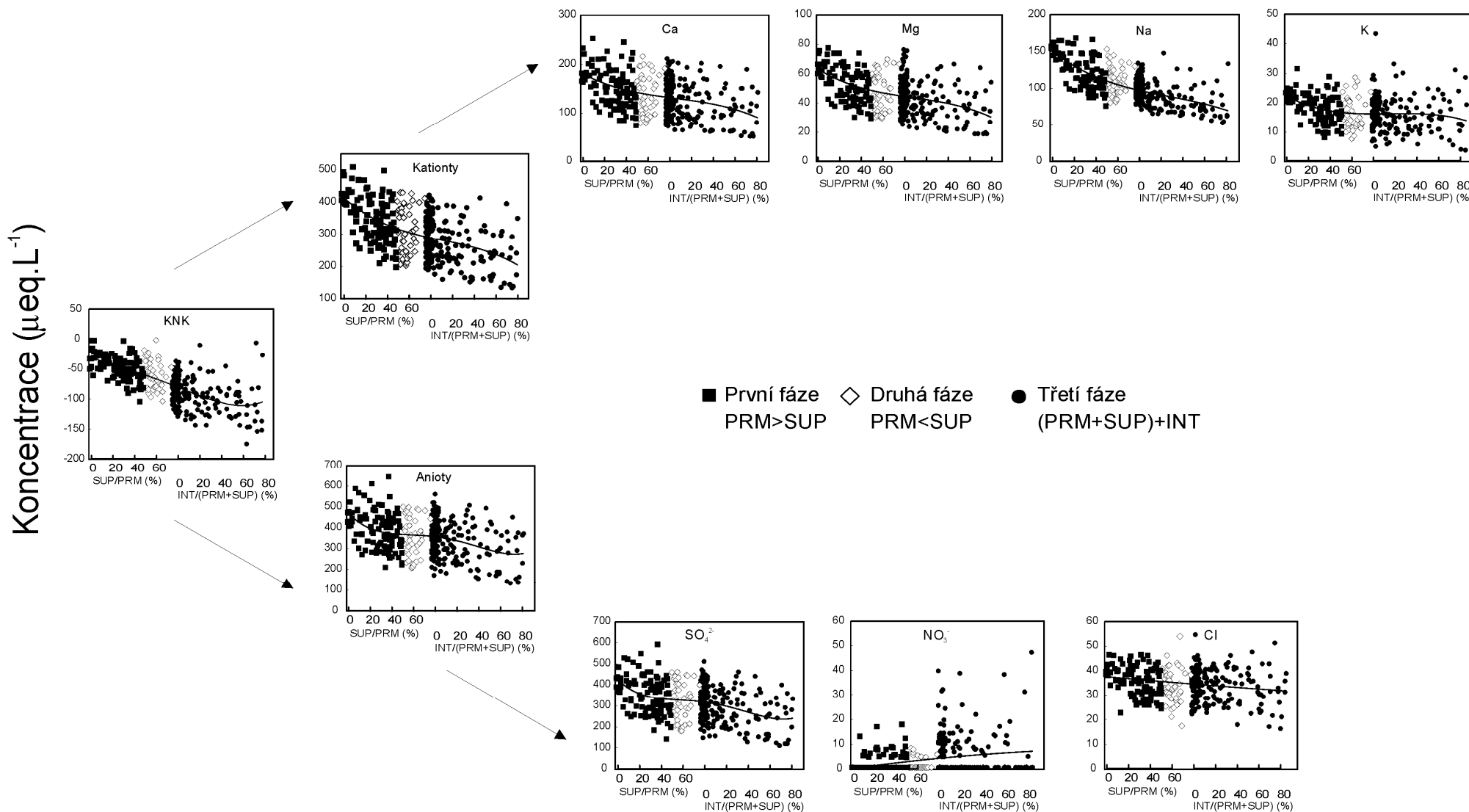
Obr. 11 Tvorba odtoku na povodí *Birkenes* a s ní spojené změny koncentrací hlavních kationtů a aniontů

Lysina

Pro povodí *Lysina* jsou změny koncentrací hlavních kationtů a aniontů spojené s tvorbou odtoku znázorněny na obrázku 12. *Lysina* je povodí výjimečné tím, že je nesmírně citlivé ke kyselé depozici. Nedostatek kationtů v podložní hornině se promítá do celkového chemismu povrchového odtoku. Kvalita vody v odtoku je z hlediska acidobazických vlastností natolik nízká, že i KNK první fáze tvorby odtoku zůstává záporná (cca – 50 $\mu\text{eq.l}^{-1}$). Ve druhé a třetí fázi pak KNK nadále klesá. V mnoha případech spadne dokonce na méně než – 100 $\mu\text{eq.l}^{-1}$.

Přesto všechno nejsou koncentrace bazických kationtů až tak nízké. Jejich koncentrace v první fázi dosahují dokonce 300 - 500 $\mu\text{eq.l}^{-1}$. V odtoku jsou kationty zastoupeny v následujícím pořadí: Ca (100 - 200 $\mu\text{eq.l}^{-1}$) > Na (100 - 150 $\mu\text{eq.l}^{-1}$) > Mg (40 - 60 $\mu\text{eq.l}^{-1}$) > K (10 - 20 $\mu\text{eq.l}^{-1}$). S výjimkou K jsou však koncentrace všech kationtů ovlivněny tvorbou odtoku. Koncentrace se sníží ve druhé a třetí fázi na polovinu své původní hodnoty z první fáze.

Podobně jako na ostatních povodích v Čechách i na Lysině SO_4^{2-} anionty dominují. Protože jsou koncentrace NO_3^- a Cl^- v podstatě zanedbatelné, koncentrace aniontů se téměř rovnají koncentracím SO_4^{2-} . *Lysina* je také jediným povodím, kde jsou koncentrace SO_4^{2-} nejvyšší v první fázi (300 až 400 $\mu\text{eq.l}^{-1}$), zatímco v následujících fázích již klesají (kolem 300 $\mu\text{eq.l}^{-1}$). Důsledkem toho je, že *Lysina* je jediné povodí, kde KNK první fáze nedosáhne, i přes nemalé množství kationtů, kladných hodnot.



Obr. 12 Tvorba odtoku na povodí *Lysina* a s ní spojené změny koncentrací hlavních kationtů a aniontů

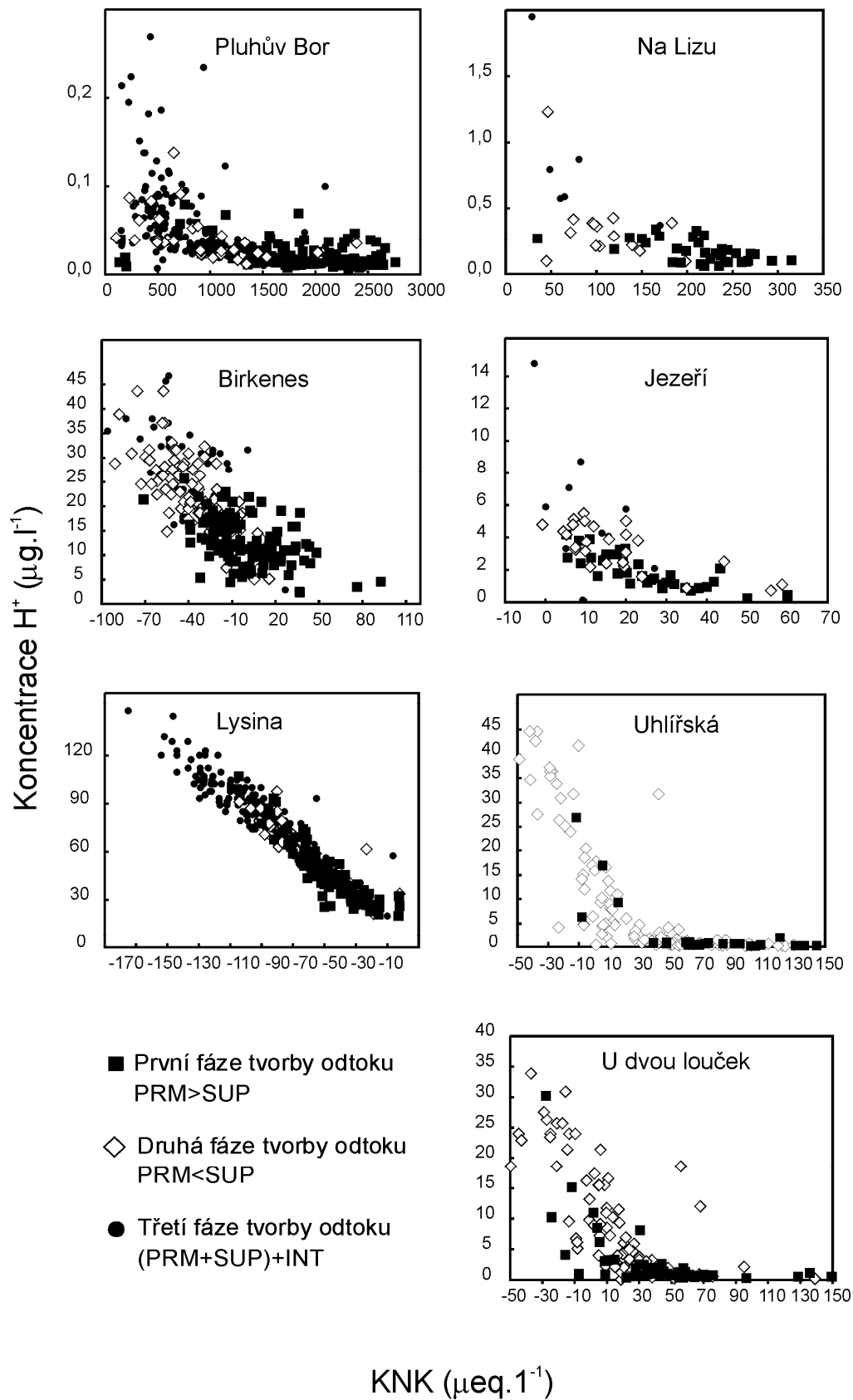
Porovnání vztahů pH/KNK na jednotlivých povodích

Do studia byla k předchozím pěti povodím zahrnuta další dvě povodí *Uhlířská* a *U dvou louček*. Pro nedostatečné množství dat nebylo na těchto povodích možné simulovat odtok metodou SAC-SMA. Povodí byla využita pouze ke studiu a porovnání kvality povrchové vody v období základního odtoku (první fáze tvorby odtoku) a srážkových událostí (dohromady druhá i třetí fáze tvorby odtoku). Období základního odtoku byla na těchto povodích vyčleněna pomocí Killeho metody minimálních měsíčních průtoků. Dlouhodobý záznam chemismu povrchových vod byl podle této metody rozdělen na záznam z období základního odtoku a z období hydrologických událostí.

Všechny tři fáze tvorby odtoku (na *Uhlířské* a *U dvou louček* pouze dvě období) jsou odlišeny ve vynesené vzájemné závislosti koncentrací H^+ na velikosti KNK (obr. 13). Bez ohledu na řádově odlišný obor hodnot KNK mezi povodími, závislosti koncentrací H^+ na KNK jsou si podobné. Závislost $H^+ \sim KNK$ by se dala na každém z povodí vyjádřit pomocí vhodně zvolené exponenciální funkce. Je to dáno tím, že při vyšších hodnotách KNK jsou koncentrace H^+ stabilní. Na většině povodí koreluje úsek stability s první fází, na *Pluhově Boru* a *Na Lizu* částečně i s druhou fází tvorby odtoku. Na *Lysině* je závislost $H^+ \sim KNK$ spíše lineární, a úsek stabilních koncentrací H^+ zde zcela chybí.

Ve druhé fázi tvorby odtoku dochází k náhlému a prudkému nárůstu koncentrací H^+ . Tento bod zlomu nastává na každém ze studovaných povodí při jiné hodnotě KNK. Na *Pluhově Boru* je to v okamžiku, kdy KNK dosáhne hodnoty $500 \mu eq.l^{-1}$. Povodí *Na Lizu* má ze všech povodí druhou nejvyšší KNK tohoto bodu ($70 \mu eq.l^{-1}$). Pak následují tři povodí (*Jezeří*, *Uhlířská*, *U dvou louček*), ve kterých bod zlomu nastává shodně při hodnotě KNK $10 \mu eq.l^{-1}$. *Birkenes* vykazuje bod zlomu, až když je dosažena hodnota $10 \mu eq.l^{-1}$. Na *Lysině* koncentrace H^+ rostou lineárně.

Zmíněná tři povodí se stejnou KNK zlomového bodu se ale vzájemně odlišují oborem hodnot KNK a koncentracemi H^+ . Zatímco povodí *Uhlířská* a *U dvou louček* mají zcela identické acidobazické chování a shodný obor hodnot (KNK: $50 - 150 \mu eq.l^{-1}$; konc. H^+ : $0 - 45 \mu g.l^{-1}$), povodí *Jezeří* se pohybuje v mnohem užším intervalu (KNK: $0 - 70 \mu eq.l^{-1}$; konc. H^+ : $0 - 14 \mu g.l^{-1}$).



Obr. 13 Závislosti koncentrací H^+ na KNK ve vodě v odtoku

Diskuze výsledků

Skladba odtoku na malých povodích - význam podzemní vody

Ze studia skladby odtoku na malých povodích je patrný velký význam hlubší podzemní vody (primární složka odtoku - PRM) pro celkový odtok z povodí (obr. 6). Dominance této složky je typická pro období základního odtoku, kde představuje zhruba 50 až 80%. Během hydrologických událostí je hlubší podzemní voda ředěna vodami z nadložních mělčích pater, její podíl na celkovém odtoku však zůstává stále velmi významný (16 až 50%). Druhou dominantní složkou odtoku je mělčí podzemní voda (suplementární složka odtoku - SUP). Hlubší společně s mělčí podzemní vodou dotují většinu odtoku nejen v období základního odtoku (68 až 94%), ale i v období hydrologických událostí (55 až 95%). Mělčí půdní vody (hypodermický odtok - INT) spolu s povrchovým odtokem tvoří zbývající část odtoku. Jejich zastoupení nabývá na významu zejména při hydrologických událostech, i když i v tomto období vytváří stále méně než polovinu odtoku. Na norském povodí *Birkenes* je pro odtok velmi významná povrchová složka odtoku z nepropustných ploch. Oproti českým povodím, kde je tato složka téměř zanedbatelná, zde dosahuje 30 až 45% v průběhu celého roku. Je to dáno tím, že až 77% povrchu povodí tvoří výchozy granitoidní horniny a až několik metrů hluboká rašeliniště.

Výsledky separace odtoku na malých povodích jsou ve shodě s publikovanými výsledky. Přestože ještě v 70. letech minulého století převažovalo mínění, že odtok je při hydrologických událostech dotován výhradně meteorickou vodou ze srážek (Horton 1933), nedávná zjištění tyto představy vyvrátila. Bylo potvrzeno, že odtok je v době hydrologických událostí tvořen především starší vodou, která byla v povodí přítomna před hydrologickou událostí (Sklash & Farvolden 1979, Robson & Neal 1990, Jarvie et al. 2001). Poznatky jsou podepřeny výsledky moderních metod, většinou založených na chemické či izotopické separaci odtoku. Tato studie dospěla pomocí zcela jiné metodiky s využitím hydrologického modelování k podobným výsledkům, potvrzujícím zcela zásadní vliv starší vody na odtok, a to i v době hydrologických událostí. Výsledky modelování zároveň vyzdvihují obrovský význam hlubší podzemní vody z rozpukaného podloží. Její vliv na odtok byl přitom ještě donedávna zcela opomíjen, a prokázán byl teprve až v posledním desetiletí na řadě malých povodích (Neal et al. 1997a, Soulsby et al. 1998, Shand et al. 2005, Haria & Shand 2006). V České republice byl odtok separován na povodí *Lysina* ve Slavkovském lese pomocí

izotopového složení $\delta^{18}\text{O}$ vody a organických látek (Buzek et al. 1995). Autoři uvádějí 55% podíl jednoleté podzemní vody na celkovém odtoku. Pro povodí Brugga s rulovým podložím v Německu byl odhadnut příspěvek vody z rozpukané podzemní zóny dokonce až na 80%, a to i za vysokého stavu vody (Wenninger et al. 2004). Výsledky zde prezentovaného modelování došly k obdobným závěrům. Na povodí *Lysina* model vypočítal podíl hlubší podzemní vody v celkovém odtoku na 40%, a mělčí podzemní vody na 34%.

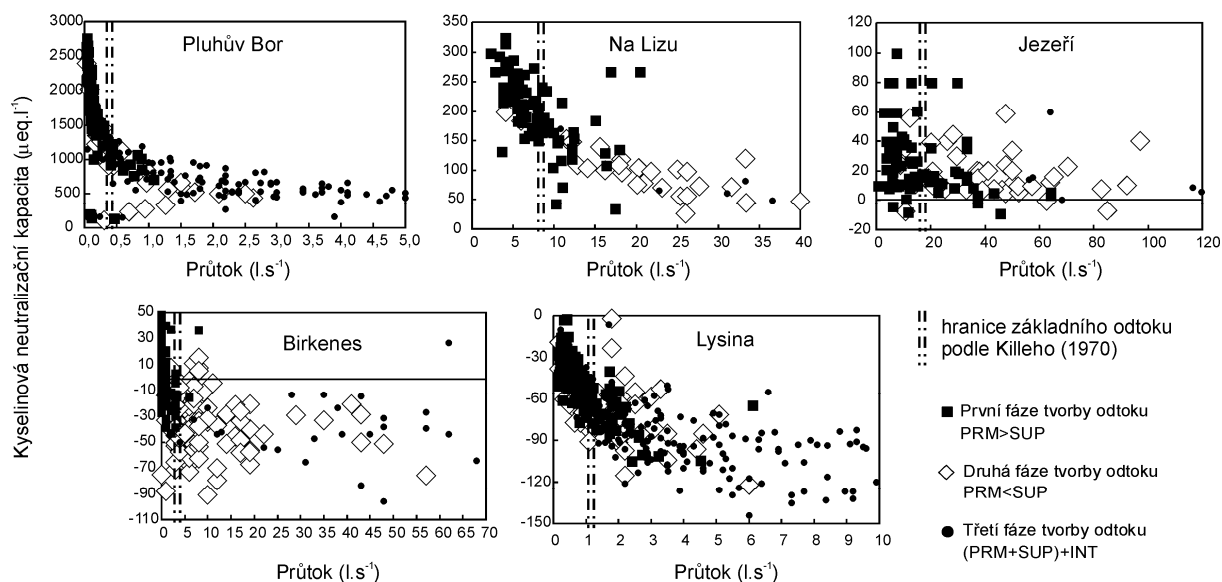
Jedním z hlavních faktorů, ovlivňujících velikost základního odtoku, se ukazuje být litologie a tektonická predispozice, zejména pak geometrie puklinového systému. Rulové podloží s horní hustě rozpukanou zónou a výraznou odlučností generuje podstatně vyšší odtok hlubší podzemní vody (celkově 60 až 70%), než granitová hornina nebo serpentinit (30 až 40%), kde jsou pukliny větší, ale jejich hustota je nižší. Při hydrologické události má odtok z povodí na rulovém podloží stále většinový podíl hlubší podzemní vody (40 až 50%). Naproti tomu odtok na granitech je v té době zásobován především vodou z mělčích podzemních zón a půd, i když podíl hlubší podzemní vody je stále nezanedbatelný (16 až 25%). K podobnému závěru došel i Onda při porovnání dvou rulových a dvou granitových malých povodí v Japonsku, kde našel obdobné rozdíly v odezvě povodí na stejnou srážkovou událost (Onda et al. 2006). Autoři studie došli k závěru, že odtok na granitových povodích je při srážkách formován z větší části půdní vodou, naproti tomu na rulových povodích podzemním odtokem.

Stanovení velikosti podzemního odtoku - porovnání metod

Přestože byl popsán velký význam hlubší podzemní vody pro velikost odtoku, její vliv na chemické složení povrchové vody zůstává nejasný. Dlouhodobá sledování chemismu podzemní vody v potřebném rozsahu vlastně neexistují. Aby bylo možné zhodnotit význam vody z hlubších podzemních zón pro kvalitu vody v horských říčkách a v otázce acidifikace povrchových toků, bylo nutno nalézt náhradní postup, který by dovolil chemismus podzemních vod s dostatečnou přesností aproximovat. Sledování chemismu povrchové vody v odtoku na malých povodích s více než desetiletými řadami pozorování nabízí srovnatelnou náhradu. Metody separace hydrogramu umožňují vyčlenit z celkové hydrochemické řady období základního odtoku. Zbylé období je pak hodnoceno jako období hydrologických událostí.

Základní odtok se vyznačuje nejnižším průtokem vody ve vodoteči (nejsušší období roku), zásobováním odtoku vodou z nejhlubších rezervoárů a nejvyšší kyselinovou neutralizační

kapacitou (KNK) odtokové vody (Neal et al. 1997b, Soulsby et al. 2007). Jinými slovy, voda pod hranicí základního odtoku stanovená Killeho metodou by měla odpovídat složce, kterou model SAC-SMA vyhodnotil jako odtok přednostně dotovaný hlubší podzemní vodou (primární složka), a zároveň by voda měla mít nejvyšší KNK.



Obr. 14 Porovnání použitých metod separace odtoku na studovaných povodích s KNK odtoku

Z obrázku 14 je na pohled patrné, že acidobazický charakter odtoku (KNK) postupně klesá se stoupající velikostí průtoku. Výjimkou není ani období základního odtoku (pod Killeho hranicí). Tento závěr se zcela shoduje s publikovanými závěry, a vyvrací tradiční představy o stabilním chemismu základního odtoku (Scanlon et al. 2001). Po chemické stránce není tudíž snadné základní odtok přesně definovat, protože jasné chemické hranice nemá. Killeho metoda používá hydrologickou hranici, ale chemismus nijak nezohledňuje. Nicméně z grafů na obrázku 14 je vidět, že Killeho metoda dokáže poměrně spolehlivě stanovit hranici základního odtoku tak, že kvalita vody při průtoku pod Killeho hranicí skutečně splňuje předpoklad o nejvyšší KNK (Neal et al 1997b). Nejlépe to dokumentuje povodí *Pluhův Bor*, kde pod Killeho hranicí začíná velmi rychle narůstat KNK. Podobná shoda, i když ne tak výrazná je vidět i na dalších povodích (*Na Lizu*, *Birkenes* a *Lysina*). Jen na povodí *Jezeří* je korelace mezi KNK a průtokem nízká, a tak shoda Killeho základního odtoku s chemismem není tak zřetelná. Období minimálních průtoků stanovená metodou Killeho splňují obecně přijímaná kritéria pro základní odtok. Killeho metoda je tedy velmi spolehlivou metodou pro stanovení základního odtoku.

V grafech na obrázku 14 jsou také rozlišeny tři fáze tvorby odtoku, které vznikly skládáním odtokových složek modelu SAC-SMA. První fáze byla v této studii definována jako období, kdy je odtok z větší části dotován hlubší podzemní vodou. Velmi zajímavá je shoda první fáze simulované tvorby se základním odtokem stanoveným Killeho metodou. První fáze tvorby odtoku tedy nejlépe vyhovuje charakteristice základního odtoku. Shoda obou nezávislých metod stanovení základního odtoku vzájemně potvrzuje jejich věrohodnost, a umožňuje se na tyto metody spolehnout v této i jiných podobných studiích. Chemismus vody v době základního odtoku je tedy možné na všech studovaných povodích nahradit chybějící sledování podzemních vod.

Metodika studia kvality vod, ovlivněných litologií a acidifikací

Statistické zpracování dat nepotvrdilo přímé ovlivnění koncentrací H^+ ve vodě v odtoku množstvím srážek nebo úrovní koncentrací H^+ v podkorunových srážkách v žádném období roku (D.f. = 1; pravděpodobnostní poměr $< 0,5$; $P > 0,4$ ve všech případech). Z toho je zřejmé, že dopad kyselé depozice na kvalitu podzemních a povrchových vod je nepřímý, a nemůže být tudíž odhadován přímým srovnáváním pH vody v odtoku s velikostí kyselé depozice.

Nejvhodnějším parametrem pro zhodnocení acidobazické kvality vod je kyselinová neutralizační kapacita (KNK), která reprezentuje rozdíl mezi koncentracemi kationtů silných zásad a koncentracemi aniontů silných kyselin. Kyselost vody v odtoku je KNK přímo řízena, ale závislost pH na KNK není lineární (Robson & Neal 1990). Velikost KNK vody v prvé řadě závisí na množství bazických kationtů v půdě a hornině, které se do vody dostávají při rozmanitých pufracích procesech. Ke změně KNK však může dojít i vlivem jiných faktorů, jakými jsou procesy operující v půdě, hydrologické poměry nebo právě kyselá depozice. Půdní a horninové prostředí bohatší na bazické kationty má proto většinou i vyšší KNK. Naopak, čím více je prostředí postiženo kyselou depozicí, tím více se v něm nachází aniontů silných kyselin a tím nižší má KNK.

Hydrologické události - ředění základního odtoku

Během periodicky se opakujících hydrologických událostí dochází v odtoku k přechodnému poklesu KNK a pH. Na vině jsou iontově slabší vody z mělčích pater systému, které se dostávají do odtoku a ředí relativně alkaličtější základní odtok (Peters & Driscoll 1987,

Davies et al. 1992, Bishop et al. 2000). Korelace simulované tvorby odtoku s chemismem vody v odtoku na studovaných povodích jsou vyneseny na obrázcích 8 až 12. Chemické změny, doprovázející simulovanou tvorbu odtoku, jsou na studovaných malých povodích ve shodě se změnami popsány v literatuře (Peters & Driscoll 1987, Davies et al. 1992, Kirchner et al. 1993). Můžeme proto předpokládat, že simulovaná tvorba odtoku dobře aproximuje skutečnou tvorbu odtoku na malých povodích. Při interpretaci dat je však nezbytné brát v úvahu fakt, že hranice mezi jednotlivými nádržemi je hypotetická, a že ve skutečnosti může být na jednotlivých povodích i různě posunutá. Zejména hranice mezi primární s suplementární složkou je značně nejistá. Suplementární složka může ve skutečnosti reprezentovat vodu čistě z mělkého horninového kolektoru, nebo také jen vodu z nejhlubšího půdního horizontu. S největší pravděpodobností je to směs s různým zastoupením těchto dvou typů vod.

Při ředění základního odtoku iontově slabšími vodami dochází k různým změnám chemického složení vody. Analýzou změn koncentrací kationtů a aniontů se částečně dají popsat příčiny poklesu KNK. Na *Pluhově Boru* dochází k poklesu celkové koncentrace bazických kationtů, ale obsah aniontů zůstává téměř neměnný (obr. 8). Pokles KNK je pravděpodobně způsoben pouhým ředěním základního odtoku kationtově slabší vodou z nadložních pater. Hlavní podíl na poklesu kationtů nese Mg, jehož koncentrace ve vodě jsou řádově vyšší v porovnání s ostatními kationty. Zdrojem je na Mg bohatý podložní mafický serpentinit (Kráš et al. 2007). Koncentrace SO_4^{2-} , které jsou hlavním aniontem, se v průběhu tvorby odtoku příliš nemění. Důvodem je nejspíš stabilní množství SO_4^{2-} , vázané na půdní substrát v celém profilu oběhu vody. Voda z různých hloubek půdního a horninového prostředí potom získává stejné koncentrace SO_4^{2-} . Relativně vysoké koncentrace a nezávislost na hloubce je možné vysvětlit výrazným nadbytkem SO_4^{2-} , který může pocházet z kyselé depozice stejně jako z interního zdroje v povodí. Koncentrace NO_3^- vykazují v porovnání s ostatními povodími vyšší hodnoty, a v odtoku při hydrologické události sledují rostoucí trend. To ukazuje na existenci zvýšených vstupů NO_3^- z atmosféry do půdy, které jsou ale již v mělkých horizontech spotřebovány biomasou. Koncentrace NO_3^- nejsou však tak vysoké, aby významně ovlivňovaly změny KNK při tvorbě odtoku.

Přestože se KNK na povodí *Na Lizu* dostává při nejsilnějších hydrologických událostech pod hodnotu $100 \mu\text{eq.l}^{-1}$, nikdy nedosahuje záporných hodnot (obr. 9). Pokles KNK je způsoben v první řadě ředěním podzemního odtoku kationtově slabší vodou z nadložních pater. Nejvíce se na poklesu podílí kationt Ca společně s Na. Na rozdíl od *Pluhova Boru* zde existuje ještě další činitel způsobující při tvorbě odtoku pokles KNK - nárůst koncentrací SO_4^{2-} . Důvod, proč má mělká voda vyšší koncentrace SO_4^{2-} než podzemní voda, je dán buď s hloubkou klesajícím množstvím SO_4^{2-} v půdním substrátu, nebo pomalejším uvolňováním SO_4^{2-} do vody v podzemní zóně.

Povodí *Jezeří* je od předchozích dvou v mnohém odlišné (obr. 10). Především je zde velmi mírný pokles KNK při tvorbě odtoku. To, že KNK podzemní vody není nadložními vodami při hydrologických událostech ředěna, je indikací srovnatelné KNK vod z různých hloubek. Celkové koncentrace aniontů, především SO_4^{2-} , dosahují na tomto povodí velmi vysokých hodnot (cca $1000 - 1100 \mu\text{eq.l}^{-1}$), a při tvorbě odtoku se nemění. Také koncentrace kationtů se při tvorbě odtoku nemění. Chování SO_4^{2-} při tvorbě odtoku a jeho vysoké koncentrace ve vodě nasvědčují tomu, že v povodí existují velmi bohaté zdroje SO_4^{2-} v půdě nebo v hornině. Ty jsou pravděpodobně původem z kyselé depozice, která zde byla extrémně vysoká, ale mohou pocházet i z nějakého jiného, interního zdroje. Zde by mohla spočívat příčina malého ředícího efektu nadložních vod. Pokud se povodí nachází v první fázi chronické acidifikace, pak je v povodí zatím dostatek bazických kationtů. Uvolňování původem antropogenních SO_4^{2-} iontů z půdního profilu doprovází příslušné množství bazických kationtů. A pokud jsou SO_4^{2-} ionty rovnoměrně rozmístěny v celém půdním profilu, pak je KNK vod z různých hloubek srovnatelná. Vysoké koncentrace aniontů jsou sice vyváženy bazickými kationty, zejména Ca, ale KNK vody se i tak nebezpečně přibližuje nulové hodnotě. Aby došlo k úplnému překlopení KNK do oblasti záporných hodnot, stačí jen mírný pokles KNK. Z tohoto pohledu se jeví nebezpečně koncentrace NO_3^- , které jsou nejvyšší ze všech sledovaných povodí. Pokud by došlo ke zvýšení vstupu NO_3^- do povodí, např. v souvislosti s rostoucí automobilovou dopravou, mohlo by dojít k překročení kapacity povodí zabudovat N do biomasy (Reuss & Walthall 1990), a to by se odrazilo v poklesu KNK. Další velmi vážné nebezpečí hrozí z případného odlesnění povodí. Ztráta vegetace by vedla ke snížení spotřeby NO_3^- v půdě a nárůstu jejich koncentrace v odtoku. Při poklesu KNK by došlo k

výraznému zhoršení kvality povrchové vody hlavně v době hydrologických událostí, kdy KNK často balancuje kolem nuly.

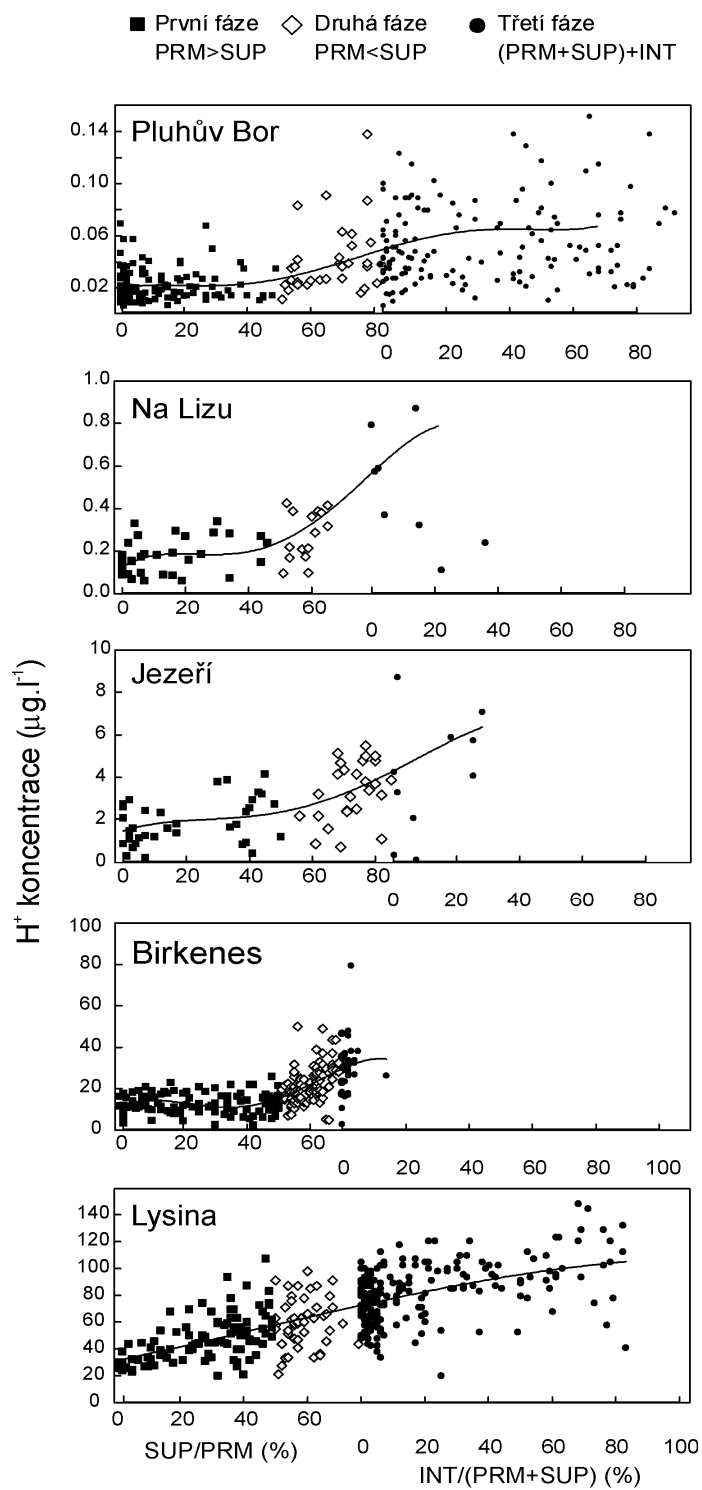
Při tvorbě odtoku na povodí *Birkenes* v Norsku klesá KNK povrchové vody z mírně pozitivních hodnot v době základního odtoku (cca $20 \mu\text{eq.l}^{-1}$) až k záporným hodnotám kolem $-50 \mu\text{eq.l}^{-1}$ (obr. 11). Při srážkových událostech tak KNK povrchového odtoku opakovaně přechází nulovou hranici. Norské *Birkenes* je velmi odlišné od všech povodí v České republice. Celkové koncentrace kationtů i aniontů jsou velmi nízké a aniontům nedominují SO_4^{2-} , ale Cl^- . Je to dáno malou vzdáleností povodí od moře. Při hydrologických událostech jsou atmosférou pravidelně přinášeny mořské sole, a ty způsobují přirozenou acidifikaci povodí (Wright et al. 1988). To je také důvod, proč mezi bazickými kationty dominuje Na, a proč se koncentrace Cl^- a Na v odtoku s hydrologickou událostí nemění. Úplná ztráta alkality při hydrologické události je zapříčiněna v první řadě poklesem Ca, což nasvědčuje tomu, že základní odtok je kationtově silnější než vody z nadloží. Hlavním zdrojem Ca v podzemní vodě proto bude hornina a její zvětrávání. Další příčinou ztráty KNK je nepatrný nárůst SO_4^{2-} iontů v odtoku při hydrologických událostech. To svědčí o existenci SO_4^{2-} iontů antropogenního původu. Význam NO_3^- je na tomto povodí zcela zanedbatelný. S ohledem na rozsáhlé pokrytí povodí rašeliništěm či rašelinou půdou (až 70%), a to zvláště podél drénující vodoteče, je KNK navíc ovlivňována přítomnými organickými látkami.

Poslední povodí, kde byla studována tvorba odtoku, je *Lysina* (obr. 12). KNK povrchového odtoku nikdy nedosahuje kladných hodnot, takže i základní odtok je silně kyselý. Další pokles KNK při hydrologických událostech je pak dílem ředění již tak iontově slabého základního odtoku iontově ještě slabší vodou z nadloží. Při ředění dochází k poklesu koncentrace všech bazických kationtů. To naznačuje, že podzemní zóna je, i přes nepříznivý acidobazický charakter, stále dotována bazickými kationty, uvolňovanými při zvětrávání horniny. Jako jediné povodí vykazuje *Lysina* pozitivní korelaci koncentrace SO_4^{2-} ve vodě s hloubkou zdroje odtoku. To znamená, že se z podzemní zóny uvolňuje více SO_4^{2-} než z půdy. Hlavní roli v negativní bilanci KNK základního odtoku tedy hrají vysoké koncentrace SO_4^{2-} v podzemní zóně, které není zvětrávání horniny schopno dorovnat bazickými kationty. Koncentrace SO_4^{2-} a Cl^- jsou dohromady vyšší než koncentrace kationtů po celou dobu tvorby odtoku.

Dočasná acidifikace doprovázející ředění KNK podzemního odtoku

Lze očekávat, že pokles KNK vyvolaný rostoucím objemem kyselějších vod s nižší KNK z nadloží bude následován růstem koncentrací H^+ . Trend koncentrací H^+ při tvorbě odtoku však není shodný s trendem KNK (obr. 8 až 12, 15). Zatímco KNK s přibývajícemi kyselějšími vodami postupně klesá, koncentrace H^+ jsou v době základního odtoku stabilní, a nárůst začíná až se zpožděním. Základní odtok je doba, kdy hlubší podzemní voda převažuje nad mělkou podzemní vodou (obr. 15, PRM > SUP: hodnoty v levé části diagramů). Stabilní pH základního odtoku se objevuje na povodích s kladnou KNK podzemní vody (*Pluhův Bor, Na Lizu, Jezeří a Birkenes*). Vysvětlením je, že hlubší alkalická podzemní voda v procesu podobném titraci konzumuje ionty H^+ z nadložních horizontů, a udržuje stabilitu pH. Stabilita kyselosti odtoku je závislá na vzájemných poměrech objemů hlubší a mělké podzemní vody. Mělké vody jsou totiž ve vodoteči v menším množství přítomny i v době základního odtoku. V okamžiku, kdy objem mělké převáží objem hlubší podzemní vody (SUP > PRM: hodnoty uprostřed diagramu) schopnost hlubší podzemní vody konzumovat H^+ se vyčerpá, a kyselost odtoku roste. S přechodem do druhé fáze tvorby odtoku rostou koncentrace H^+ o 40 až 80%, a dochází k dočasné acidifikaci, která typicky nastává v období hydrologických událostí.

Stejný trend byl překvapivě zaznamenán i na povodí *Birkenes* v Norsku, kde přitom voda v odtoku ztrácí alkalitu (negativní KNK) již za podmínek základního odtoku. Odchytku lze přisoudit pufrací kapacitě organických látek. Povrchové vody opouštějící povodí *Birkenes* jsou jimi obohacovány, když voda protéká rašeliništi vyvinutými podél hlavní vodoteče (Easthouse et al. 1992). Vlivem organických látek je sice udržováno poměrně nízké pH základního odtoku, to je ale na druhou stranu stabilnější. Zdá se, že rašeliniště na *Birkenes* velkou měrou ovlivňují acidobazické vlastnosti povrchové vody.



Obr. 15 Trend acidifikace povrchových vod při hydrologické události

Povodí *Lysina* je příkladem chování základního odtoku za podmínek kyselé podzemní vody (obr. 15). KNK základního odtoku se pohybuje kolem $- 50 \mu\text{eq.l}^{-1}$, pufrční schopnost vody je tedy zcela vyčerpaná, a vody již další H^+ ionty nemohou konzumovat. Důsledkem toho je, že kyselost základního odtoku sleduje trend narůstajícího objemu kyselejších vod z nadloží. Výsledkem je odlišný (konkávni) vývoj kyselosti sledující hydrologickou událost, než jaký byl zaznamenán na povodích s alkalickými podzemními vodami (konvexní vývoj). To jinými slovy znamená, že v době základního odtoku není pH vody stabilní, a že je smazán rozdíl mezi základním odtokem a obdobím hydrologických událostí. Za tento stav je zřejmě odpovědná kyselá depozice, která na tomto povodí překročila kritickou mez zátěže. Její prahová hodnota je na tomto povodí nízká z důvodů nízkého obsahu bazických kationtů v podloží leukogranitu. Kyselá depozice se tedy již plně projevila v kvalitě i charakteru povrchového odtoku.

V období třetí fáze tvorby odtoku, kdy kulminuje hydrologická událost, začne být acidobazický charakter vody v odtoku ovlivňován i mělký půdní vodou (INT/(SUP+PRM): hodnoty v pravé části diagramů). Třetí fáze je charakteristická nejnižšími hodnotami KNK a vůbec nejvyšší kyselostí ze všech tří fází tvorby odtoku. Organické kyseliny z mělkých půdních horizontů jsou silnou srážkou vyplaveny do odtoku a přinášejí s sebou ionty H^+ . Při přechodu odtoku z druhé do třetí fáze vzrostou koncentrace H^+ o dalších 20 až 60%. Charakteristickým znakem této fáze je obrovský rozsah hodnot KNK a koncentrací H^+ . To je zřejmě způsobeno existencí mnoha typů pufrčních systémů ve svrchní části půdního pokryvu, oproti relativně homogennímu podloží. Vliv jednotlivých systémů se navíc mění v průběhu roku. Na pufraci se zde podílí nejenom chemické reakce, ale také vegetace a mikrobiální prostředí. Další faktor, který způsobuje velkou variabilitu KNK, je různá délka doby interakce vody s půdou.

Okamžik nástupu dočasné acidifikace

Hydrologická událost, která následuje po období základního odtoku, je spojena s náhlým a často velmi strmým nárůstem koncentrací H^+ . Okamžik, kdy dočasná acidifikace nastupuje, není vázán na konkrétní hodnotu KNK, protože ta je na každém povodí jiná (obr. 13). Z grafů je patrné, že acidifikace je spuštěna v okamžiku, kdy kyselejší voda z mělkých nádrží začne objemově převažovat nad hlubší podzemní vodou (když tvorba odtoku přechází do druhé fáze). Kyselost vody v odtoku pak přestane být tlumena alkalickou podzemní vodou, a začne být řízena poměrem míšení různě kyselých vod. Objem podzemních vod v odtoku zase velkou

měrou závisí na litologii a geometrii puklin skalního podloží. Povrchová voda na rulových povodích, která generují větší podzemní odtok, bude proto relativně méně kyselá se stabilnějším pH, než voda na povodích tvořených granitem.

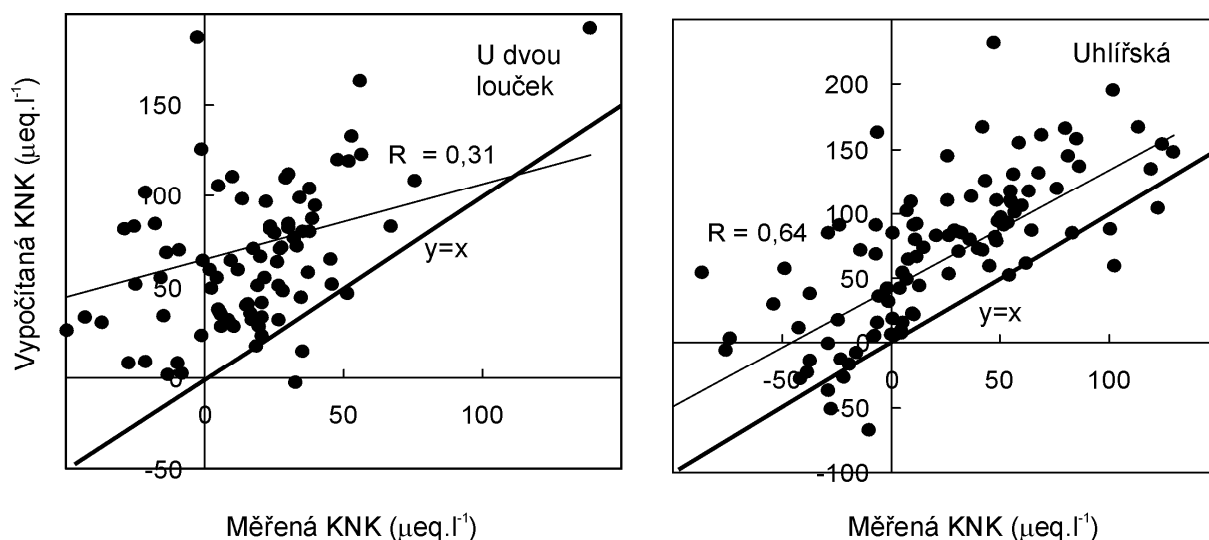
Tlumení pH základního odtoku se projevuje v určitém intervalu KNK na všech povodích s alkalickou podzemní vodou. Rozsah intervalu KNK, kdy je pH odtoku tlumeno, je různý a je řízen rozsahem KNK míšených vod. KNK vody v okamžiku nástupu dočasné acidifikace se rovná přibližně takové KNK, která vznikne míšením stejného objemu hlubší a mělčí podzemní vody.

Kyselost základního odtoku na *Lysině* není kyselou podzemní vodou tlumena. Koncentrace H^+ jsou lineárně závislé na KNK, a tudíž neexistuje interval KNK, kde by bylo pH základního odtoku tlumeno. Na povodí *Lysina* je smazán rozdíl mezi základním odtokem a obdobím hydrologických událostí.

Dočasná acidifikace - faktory ovlivňující její intenzitu

Na povodích *Uhlířská* a *U dvou louček* se chemismus základního odtoku radikálně liší od chemismu odtoku v době hydrologických událostí (obr. 13). Zatímco základní odtok je poměrně výrazně alkalický a je schopen udržovat stabilní a velmi nízké koncentrace H^+ , odtok při hydrologické události je naopak silně kyselý. Pro tento jev je možné nabídnout dvě možná vysvětlení.

Jednou z možností je, že část plochy obou povodí je pokryta rašeliništěm, respektive rašelinnou půdou, která se vyvinula podél části toku drénujícího povodí. Odváděná voda se v období dešťů okyseluje, když přes organické rezervoáry prochází směrem k vodoteči. Na obrázku 16 jsou znázorněny rozdíly mezi KNK naměřenou titrací v laboratoři a vypočítanou podle Reusse et al. (1986a) na povodích *Uhlířská* a *U dvou louček* ve vzorcích vod z období hydrologických událostí. Hodnoty vypočítané KNK jsou na obou testovaných lokalitách výrazně vyšší než hodnoty ve stejném vzorku stanovené titrací. A právě větší hodnoty vypočítané KNK než ty stanovené titrací mívají vody s vyšším obsahem organických látek nebo rozpuštěného Al (Sullivan et al. 1989). To dokládá, že acidobazický charakter vod je skutečně za vyššího stavu vody ovlivněn organickými látkami, a ty že radikálně snižují pH odtoku v době hydrologických událostí.



Obr. 16 Korelace mezi KNK stanovenou titrací a vypočítanou podle Reusse et al. (1986a)

Druhým vysvětlením je, že se SO_4^{2-} anionty z kyselé depozice nahromadily v půdě, a dnes, po odeznění kyselé depozice, jsou z půdy při hydrologických událostech vyplavovány do vodoteče (Novák et al. 2000). Na povodí *Uhlířská*, které bylo postiženo extrémní kyselou depozicí (obr. 2 a 7), by proto SO_4^{2-} v půdě mohly být příčinou prudkého propadu KNK vody (i negativní KNK). Proti tomuto vysvětlení nicméně stojí fakt, že koncentrace SO_4^{2-} iontů se s růstem průtoku spíše snižují ($r = -0,46$; $n = 152$).

Zajímavé srovnání také nabízí povodí *Birkenes* a *Uhlířská*. Povodí jsou si v mnoha ohledech podobná. Na obou povodích je podloží tvořeno granitem s.s., a na části povrchu se rozprostírají rašeliniště. Povodí se ale poněkud liší chemismem odtoku. Zatímco v době hydrologických událostí je odtok srovnatelný, acidobazický charakter základního odtoku je na každém povodí jiný. Na *Uhlířské* je základní odtok poměrně alkalický s nízkými koncentracemi H^+ , na *Birkenes* je jen mírně alkalický a někdy i kyselý. KNK totiž osciluje kolem nulové hodnoty.

Vysvětlením mohou být rozdílné vlastnosti puklinového systému, a s tím související rozdílná délka a charakter interakce vody s horninou. Pevninský ledovec, který pokrýval území *Birkenes* v době zalednění, po svém ústupu zanechal zbroušené a ohlazené skalní podloží. Výsledkem je pravděpodobně zredukovaný přípovrchový puklinový systém, který je mělký a má menší hustotu puklin. Autoři studující tvorbu odtoku na *Birkenes* také uvádějí, že

zdrojem vody v období základního odtoku jsou právě hluboké partie rašelinišť (Mulder et al. 1995). *Uhlířská* je zase poměrně ploché povodí, kde je možné očekávat pomalejší proudění podzemní vody a delší dobu interakce vody s horninou. Doba interakce ale sama o sobě nestačí. Pokud hornina není dostatečně zvětralá, alkálie se z horniny do podzemní vody nedostanou. Granit přitom není tak chudý na snadno uvolnitelné alkálie, jak se ještě donedávna předpokládalo. V granitu byl popsán poměrně hojný výskyt primárního i sekundárního kalcitu (White et al. 1999). Rozdílná rychlost zvětrávání horninového podloží by tedy mohla také přispívat k rozdílné alkalitě základního odtoku mezi *Uhlířskou* a *Birkenes*. Rychlost zvětrávání závisí mimo jiné na klimatických podmínkách, a právě ty jsou na těchto dvou povodích velmi odlišné (tab. 1). Ze srovnání povodí *Uhlířská* a *Birkenes* vyplývá, že pro kvalitu základního odtoku příznivé minerální složení horniny samo o sobě nestačí. Hornina musí být také dostatečně rychle narušena zvětráváním, a na povodí musí být takové podmínky, které zajistí, aby se alkálie z horniny do vody vůbec dostaly. V době hydrologických událostí je již odtok na obou povodích řízen organickými látkami z okolních rašelinišť. Přestože se základní odtok tolik odlišuje, za vyššího stavu vody je již acidobazický charakter odtoku na těchto dvou lokalitách podobný. Povodí jsou při hydrologických událostech srovnatelné hodnotami KNK i koncentracemi H^+ .

Zjištěné skutečnosti jsou v souladu s předchozími pozorováními. Základní odtok má na všech sledovaných povodích nejvyšší KNK ze všech složek odtoku. Podzemní voda získává alkalitu v puklinové zóně interakcí s rozvětralou horninou. Bazické kationty uvolněné z horniny jsou podzemní vodou přenášeny do povrchového odtoku, a vylepšují kvalitu povrchového odtoku za každého stavu vody (Neal et al. 1997b, Soulsby et al. 1998). Čím alkaličtější a více zvětralá je podložní hornina, tím je v podzemní vodě více bazických kationtů. Po zředění takové podzemní vody zůstane odtok i při hydrologické události stále bohatý na bazické kationty, a průběh epizodické acidifikace je mírnější. Soulsby et al. (1998) také demonstrovali schopnost podzemní vody pufrovat odtok na všech úrovních průtoku (Soulsby et al. 1998). Neal et al. zase přisuzují podzemním vodám schopnost mírnit následky kyselé atmosférické depozice (Neal et al. 1997b). Na povodích s výskytem rašelinišť se však v době hydrologických událostí generuje silně kyselý odtok, který není řízen alkalitou podzemní a půdní vody, ale organickými látkami (*Birkenes*, *Uhlířská*, *U dvou louček*).

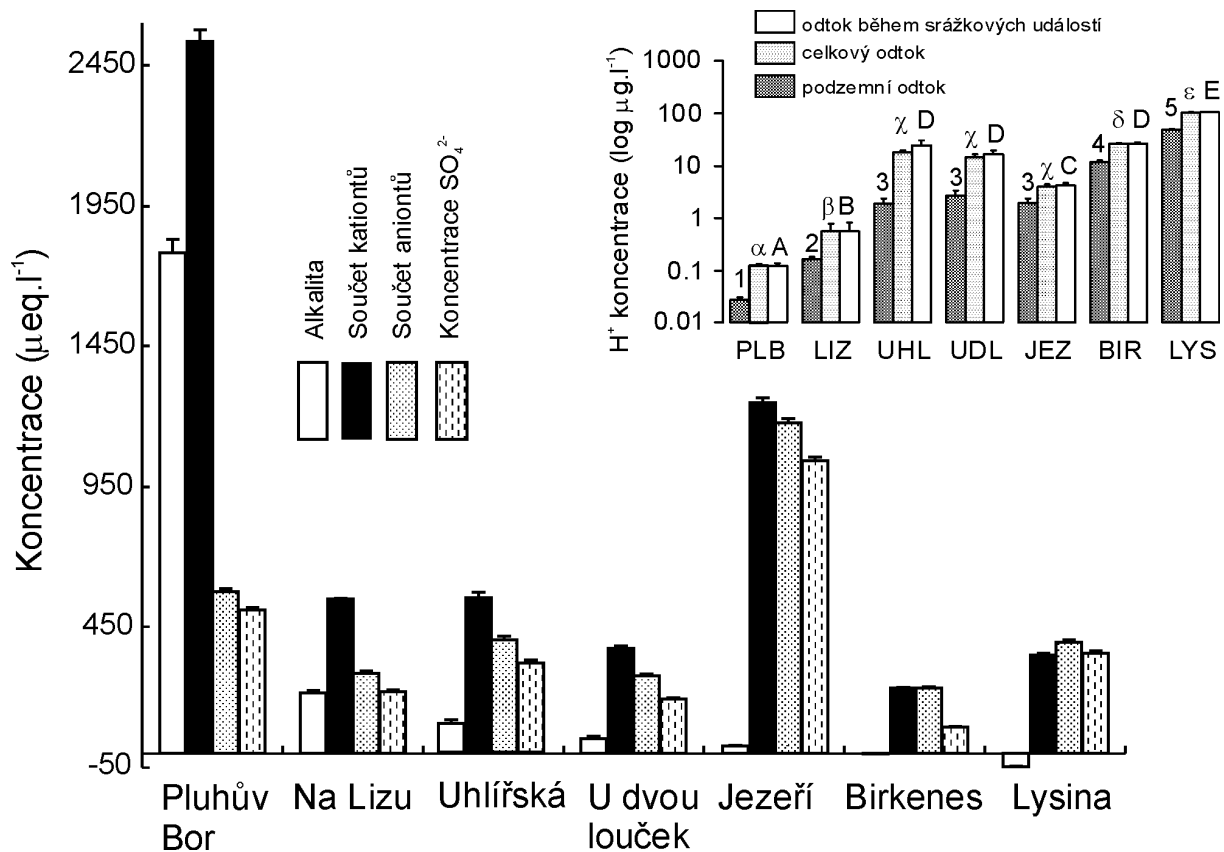
Stav kvality podzemní vody na studovaných povodích a její vývoj v éře ustupující kyselá depozice

Ze všech dosavadních výsledků vyplývá zásadní význam podzemní vody pro utváření kvantity i kvality povrchových vod na malých povodích. Zhoršení kvality podzemní vody by tedy mělo závažné dopady i na kvalitu povrchové vody. Snížená kvalita podzemní vody byla přitom odhalena již na řadě míst Evropy, včetně Krušných a Jizerských hor (Hrkal 1992, Hrkal 2001, Hrkal 2004), jižní Skandinávie (Henriksen & Kirkhusmo 1982, Knutsson 1994, deCaritat & Aamlid 1995b, deCaritat 1995a), a také Belgie a Dánska (Knutsson 1994).

Podzemní vody byly na zkoumaných povodích studovány z hlediska vztahu velikosti KNK k horninovému prostředí, kyselá depozici a jiným faktorům. Tímto byl nastíněn obraz stavu podzemních vod v příhraničních krystalinických oblastech Českého masívu po odeznění kyselá depozice. Podle Reussovy definice KNK (ekvivalentní množství kationtů silných bází, které se nevztahuje k aniontům silných kyselin) lze tento parametr vypočítat, pokud známe koncentrace hlavních bazických kationtů a aniontů. Zatímco bazické kationty, které vylepšují bilanci KNK, získává podzemní voda hlavně z horniny, anionty, které bilanci KNK naopak zhoršují, pocházejí z různých zdrojů v různé hloubce. Velmi významným zdrojem aniontů jsou SO_4^{2-} ionty z kyselá depozice vázané na okolní substrát (Manderscheid et al. 2000, Lischeid et al. 2000). Definici podle Reusse však není bez omezení možné používat ve všech případech. Pokud je acidobazický systém ovlivněn organickými látkami, je skutečná KNK (měřená titrací) nižší než KNK vypočítaná z koncentrací kationtů a aniontů (Sullivan et al. 1989). Organické látky ovlivňují za vysokého stavu vody odtok na povodích *Birkenes*, *Uhlířská*, *Lysina* a *U dvou louček*. Pouze na *Birkenes* se tak děje i v době podzemního odtoku (obr. 13 a 16).

Dlouhodobé záznamy kvality podzemních vod neexistují, a proto byly nahrazeny daty z dlouhodobého monitoringu chemismu povrchového odtoku na malých povodích. Řady základního odtoku byly z celkových hydrochemických řad vyčleněny pomocí hydrologických a chemických metod (obr. 14). Zbylé řady byly zařazeny do období hydrologických událostí s přechodnou acidifikací.

Povodí na obrázku 17 jsou seřazena podle velikosti KNK podzemní vody: *Pluhův Bor* > *Na Lizu* > *Uhlířská* > *U dvou louček* > *Jezeří* > *Birkenes* > *Lysina*. Protože koncentrace H^+ jsou nepřímo úměrné KNK (Robson & Neal 1990), je pořadí koncentrací H^+ opačné (vnořený graf na obrázku 17). Vedle KNK znázorňuje graf i koncentrace kationtů a aniontů, ze kterých je KNK odvozeno.



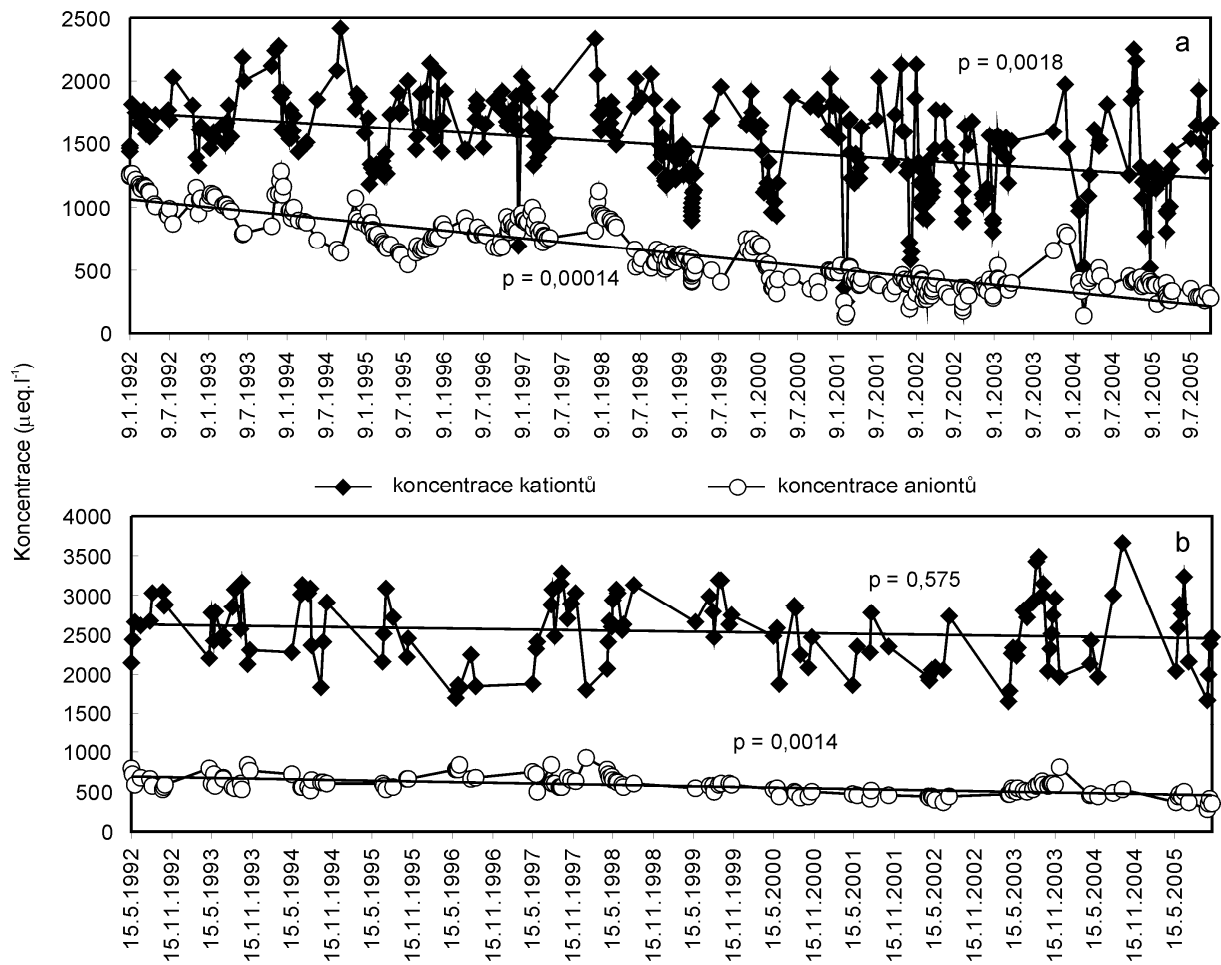
Obr. 17 Kvalita podzemní vody na studovaných povodích. Na vnořeném grafu jsou znázorněny statistické rozdíly mezi lokalitami pro koncentrace H^+ ve vodě v odtoku. Číslice a písmena řecké a latinské abecedy označují skupiny statisticky odlišných koncentrací H^+ (jednofaktorová ANOVA; $p < 0,05$)

Pluhův Bor

Nejvíce alkalické podzemní vody ze všech sledovaných povodí se nachází na *Pluhově Boru* (průměrně $1800 \mu\text{eq.l}^{-1}$)(obr. 17). Vysoká kvalita podzemních vod je na tomto povodí dána složením podloží, které tvoří převážně serpentinit bohatý Mg (Krám et al. 2007). Serpentinit v podmínkách povodí na *Pluhově Boru* snadno zvětrává a uvolňuje Mg do vody. Důsledkem toho jsou vysoké koncentrace bazických kationtů, zejména pak Mg, které mnohonásobně převyšují koncentrace kationtů v podzemní vodě na ostatních povodích (obr. 8). V porovnání s ostatními povodími jsou v podzemní vodě na *Pluhově Boru* také poměrně vysoké koncentrace aniontů, zejména SO_4^{2-} . Přesto anionty dosahují pouze jedné čtvrtiny koncentrací kationtů, což vysvětluje vysokou úroveň KNK.

Celkové koncentrace aniontů v podzemní vodě za posledních 15 let navíc klesají (obr. 18 b). Na tom se podílí hlavně statisticky velmi významný pokles SO_4^{2-} ($p = 0,00031$). Fakt, že vývoj koncentrací SO_4^{2-} v odtoku za posledních 15 let kopíruje vývoj emisí, dokazuje, že se jedná o SO_4^{2-} z antropogenních zdrojů, vázané na kyselou depozici. Oproti klesajícím aniontům se koncentrace kationtů v podzemní vodě významně nemění. Do budoucna je proto možné očekávat spíše nárůst KNK a ještě lepší kvalitu podzemní vody.

V odtoku v období srážek je patrný velmi výrazný pokles koncentrací obou složek, aniontů i kationtů (obr. 18 a). Pokles koncentrace aniontů, zejména pak pokles SO_4^{2-} ($p = 0,00003$), je přitom rychlejší než pokles kationtů. Stále rostoucí rozdíl mezi množstvím kationtů a aniontů bude mít do budoucna za následek růst KNK, a nejspíš zmírní přechodné acidifikace odtoku v době hydrologických událostí.



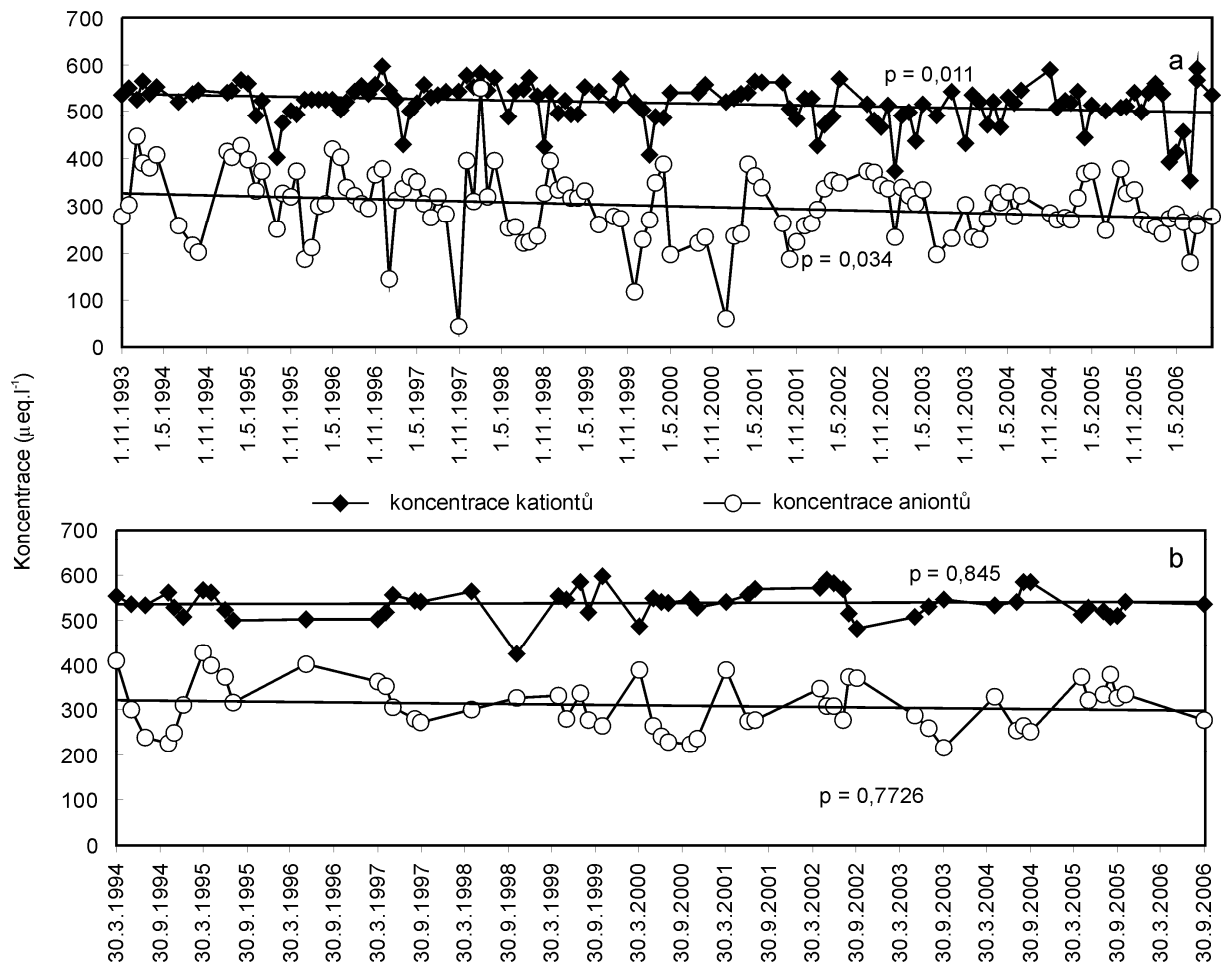
Obr. 18 Časový vývoj koncentrací kationtů a aniontů v odtoku v období hydrologických událostí (a) a v období podzemního odtoku (b) na povodí *Pluhův Bor*

Na Lizu

Povodí *Na Lizu* má druhou nejvyšší KNK podzemní vody ze všech studovaných lokalit. Přesto jsou hodnoty KNK okolo $200 \mu\text{eq.l}^{-1}$ řádově nižší, než ty dokumentované na *Pluhově Boru* (Obr. 17). Průměrné koncentrace H^+ jsou v podzemní vodě naopak o řád vyšší (*Pluhův Bor*: $0,02 - 0,03 \mu\text{g.l}^{-1}$, *Na Lizu*: $0,1 - 0,2 \mu\text{g.l}^{-1}$), přestože povodí *Na Lizu* leží v relativně málo znečištěné lokalitě na Šumavě. Příčinu kyselosti nelze hledat v množství aniontů, protože jejich koncentrace jsou v porovnání s *Pluhovým Borem* poloviční. Řádově nižší KNK podzemní vody tedy pramení pouze z menšího množství kationtů. Není pochyb, že rulová podložní hornina má nižší obsah alkálií než serpentinit, ale roli sehrává i nižší rychlost zvětrávání.

Koncentrace kationtů, aniontů, ani SO_4^{2-} ($p = 0,34$), se v podzemní vodě za posledních 15 let neměnily. V příštích letech proto nelze na povodí *Na Lizu* očekávat žádné podstatné změny kvality podzemní vody (obr. 19 b).

V době hydrologických událostí se za posledních patnáct let nepatrně snižovaly koncentrace aniontů i kationtů (obr. 19 a). Pokles u aniontů nelze přičíst na vrub SO_4^{2-} , jejich koncentrace zůstávaly stabilní ($p = 0,18$). To odráží fakt, že povodí nebylo v minulosti vystaveno výrazné kyselé depozici. Na vině jsou klesající koncentrace NO_3^- ($p = 0,0019$). Přestože jejich pokles byl poměrně významný, v poklesu celkových koncentrací aniontů se to odrazilo jen nepatrně, protože koncentrace NO_3^- jsou oproti koncentracím SO_4^{2-} sedminásobně nižší. V nejbližších několika letech nelze na povodí *Na Lizu* očekávat žádné zásadní změny v procesu přechodné acidifikace odtoku v době hydrologických událostí.



Obr. 19 Časový vývoj koncentrací kationtů a aniontů v odtoku v období hydrologických událostí (a) a v období podzemního odtoku (b) na povodí *Na Lizu*

Uhlířská

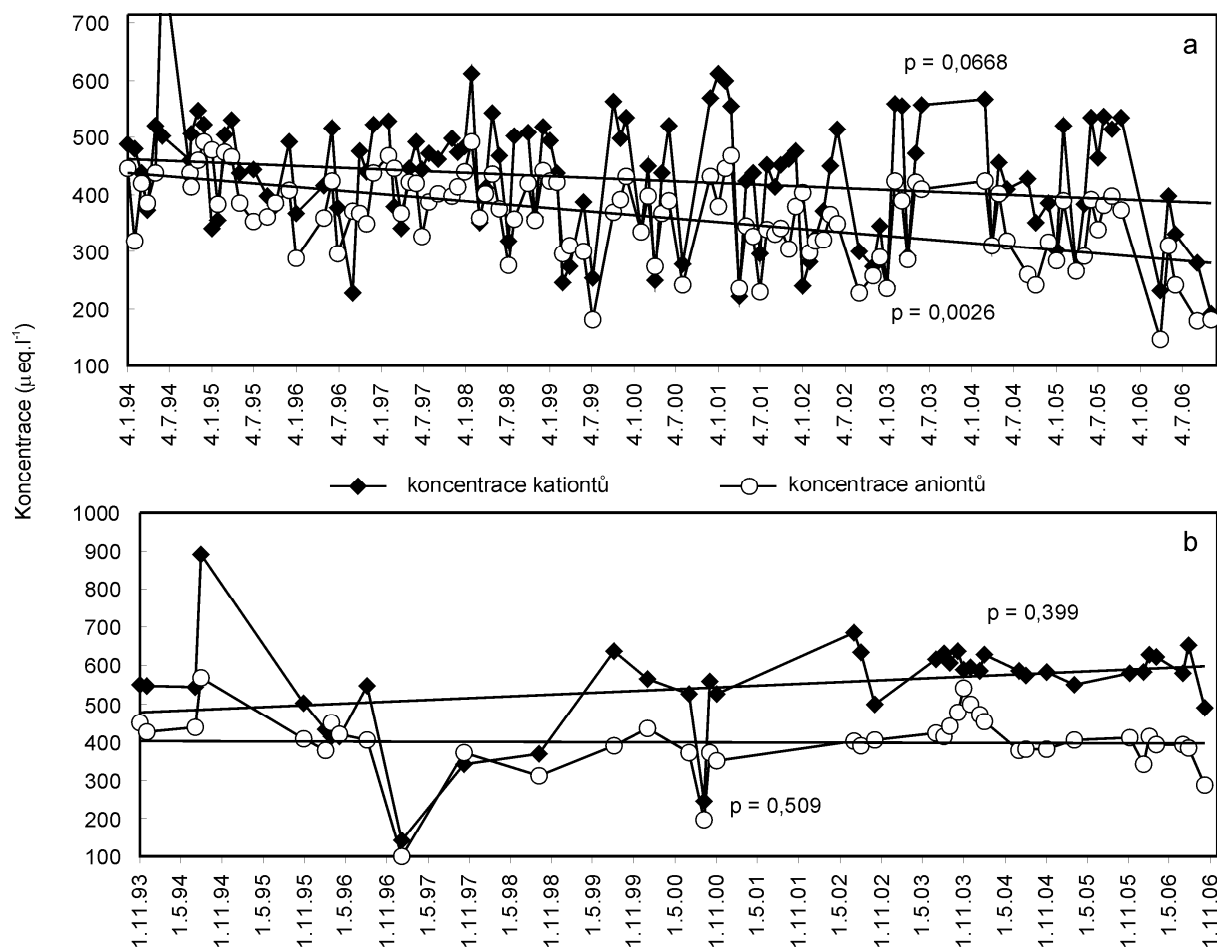
Podzemní voda na povodí *Uhlířská* je oproti povodí *Na Lizu* o polovinu méně alkalická. Přesto jsou hodnoty KNK kolem $100 \mu\text{eq}\cdot\text{l}^{-1}$ značně vysoké, pokud zohledníme podmínky, jaké na povodí *Uhlířská* panují (rašeliniště v okolí vodoteče, extrémní depozice kyselých složek (obr. 2), podložní hornina granit s.s.).

Poloviční alkalita podzemní vody v porovnání s povodím *Na Lizu* není způsobená nižšími koncentracemi bazických kationtů. Ty jsou totiž na obou povodích prakticky identické (obr. 17). Rulové podloží (povodí *Na Lizu*) lze přitom obecně považovat za bohatší zdroj alkálií než granit (povodí *Uhlířská*). Rulová povodí v porovnání s granitovými mají hustotu puklin a dalších strukturních prvků s obdobnou funkcí daleko vyšší, navíc (v případě pararul) jsou i alkaličtějšího složení. Příčiny relativně vysokých koncentrací bazických kationtů na povodí *Uhlířská* byly již jednou diskutovány, a to v souvislosti s žulovým, alkáliemi chudším povodím *Birkenes*. Ve vztahu k povodí *Na Lizu* je však nutno hledat příčiny jinde, protože zde neexistuje ani zásadní klimatický kontrast, ani glaciální ohlazení terénu. Vysvětlením nebude ani akcesorická přítomnost kalcitu v granitech (White et al. 1999), protože pro rulu platí předpoklad o přítomnosti kalcitu ještě výrazněji. Podstatnou roli pravděpodobně hraje na *Uhlířské* rozdílná rychlost zvětrávání horniny, zejména v podmínkách kyselé depozice, která rychlost chemického zvětrávání akceleruje. V případě těchto povodí lze shodné množství bazických kationtů také připsat rozdílné geomorfologii povodí a z ní vyplývající rychlosti proudění podzemní vody. Za prvé, 187 ha rozlohy *Uhlířské* je téměř dvojnásobek oproti *Na Lizu* (99 ha). A za druhé, *Uhlířská* je ploché povodí s charakterem náhorní plošiny s nízkým výškovým gradientem. Naproti tomu povodí *Na Lizu* tvoří poměrně příkré svahy.

Nižší KNK jde tedy celá na vrub zvýšeným koncentracím aniontů, zejména SO_4^{2-} .

Koncentrace SO_4^{2-} jsou vyšší o $100 \mu\text{eq}\cdot\text{l}^{-1}$, což přesně odpovídá rozdílu v alkalitě vody na obou povodích. A protože na *Uhlířské* byla zátěž kyselou depozicí velmi vysoká, SO_4^{2-} z velké části pochází z tohoto atmosférického zdroje.

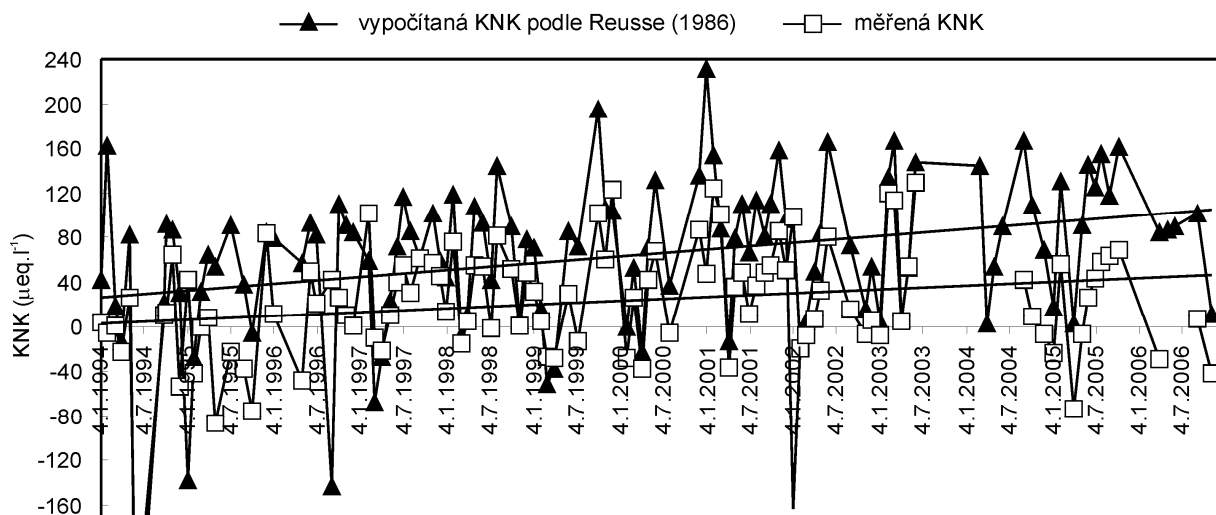
Trend ve vývoji koncentrací kationtů a aniontů v podzemní vodě na povodí *Uhlířská* není z důvodu malého počtu dat statisticky průkazný. Nelze tedy ani provést prognózu vývoje kvality podzemní vody v nejbližší budoucnosti (obr. 20 b).



Obr. 20 Časový vývoj koncentrací kationtů a aniontů v odtoku v období hydrologických událostí (a) a v období podzemního odtoku (b) na povodí *Uhlířská*

V době hydrologických událostí celkové koncentrace kationtů i aniontů klesají, přitom anionty klesají rychleji (obr. 20 a). Statisticky významný pokles koncentrace SO_4^{2-} ($p = 0,016$) je známkou ovlivnění kvality vod atmosférickou depozicí. Když se extrapolují trendy koncentrací aniontů a kationtů do minulosti, tak v roce 1990 dochází k jejich křížení. Při kyselých epizodách v té době pravděpodobně převažovaly v odtoku anionty nad kationty, a odtok byl kyselý v důsledku kyselé depozice, která před rokem 1990 byla stále ještě vysoká.

Od roku 1990 je poměr koncentrací kationty/anionty opačný, kladný. Převaha kationtů nadále roste, protože tempo poklesu koncentrací aniontů je rychlejší než kationtů. V následujících několika letech lze očekávat postupné zvyšování KNK při srážkových událostech, které oslabí přechodné kyselé epizody. V době kyselých epizod ale nelze konkrétní hodnotu KNK odhadovat z rozdílů kationtů a aniontů, protože je acidita odtoku ovlivňovaná organickými kyselinami z rašelinišť. Skutečná KNK, která je měřena titrací, je proto významně nižší než KNK vypočítaná z rozdílů kationtů a aniontů (obr. 21). Tím, že je skutečná KNK nižší, jsou její průměrné hodnoty kladné až od roku 1994, i když při některých kyselých epizodách je KNK záporná i v současnosti (až $-50 \mu\text{eq.l}^{-1}$). Jak rozdíly mezi koncentracemi kationtů a aniontů postupně porostou, poroste i titrovaná KNK.



Obr. 21 Časový vývoj vypočtené a naměřené KNK v odtoku v období hydrologických událostí na povodí *Uhlířská*

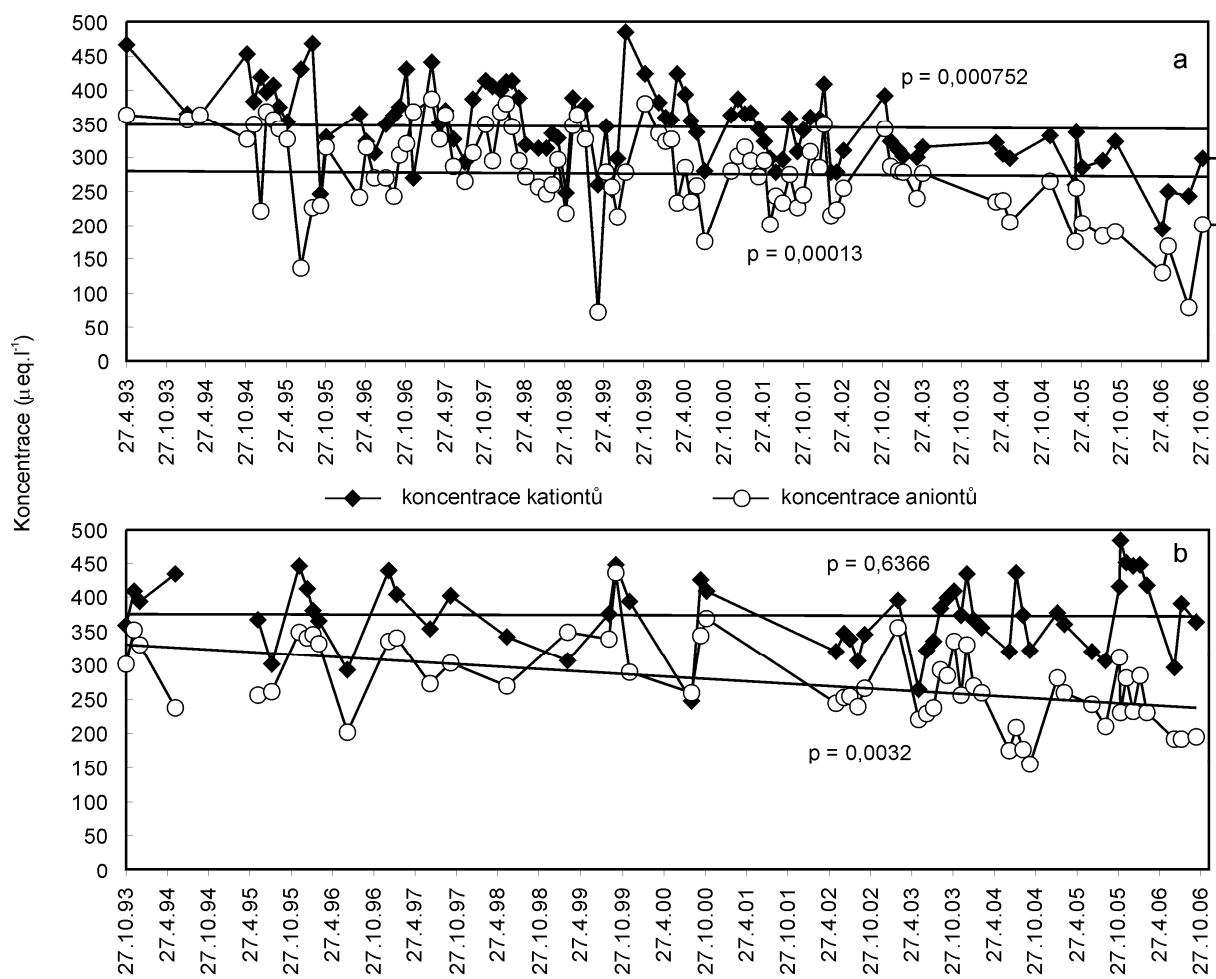
Z uvedeného vyplývá, že i přes silnou přirozenou acidifikaci organickými kyselinami z okolních rašelinišť je na povodí *Uhlířská* jasně zřetelný vliv SO_4^{2-} iontů z depozice na epizodickou přechodnou acidifikaci odtoku. Vliv SO_4^{2-} iontů však v posledních letech ustupuje, a organické kyseliny získávají zpět kontrolu nad acidobazickým charakterem epizodických kyselých událostí.

U dvou louček

Přestože je podzemní voda na povodí *U dvou louček* stále alkalická (kolem $50 \mu\text{eq.l}^{-1}$), hodnoty KNK jsou v porovnání s *Uhlířskou* o polovinu nižší (obr. 17). Rozdíl je způsoben nižším obsahem bazických kationtů v podzemní vodě. Pro nízký obsah kationtů jsou možná dvě vysvětlení. Buď je dán nedostatkem alkálií v hornině, nebo se alkálie z horniny pomalu uvolňují. Není ale příliš pravděpodobné, že by rula *U dvou louček* byla méně alkalická než je granit na *Uhlířské*. S ohledem na další rozdílné okolní podmínky se však nabízí ještě jiné vysvětlení. To by mohlo spočívat v rozdílném srážkovém úhrnu, který je *U dvou louček* neobvykle vysoký (tab. 1). Velké objemy srážkové vody rychleji procházejí povodím (*U dvou louček* není tak ploché jako *Uhlířská*), a více ředí chemické složky uvolňované povodím do odtoku. Mezi ně patří jak kationty, tak i anionty. Faktem je, že koncentrace SO_4^{2-} v podzemní vodě jsou, i přes nadměrnou kyselou depozici (obr. 2), druhé nejnižší ze studovaných lokalit. Vysoké srážkové úhrny se mimo jiné odrážejí ve velikosti odtoku, která je, v porovnání s povodím *Lysina* o stejné rozloze a podobném podloží, dvojnásobná.

Zatímco v podzemní vodě zůstávaly koncentrace bazických kationtů za posledních patnáct let stálé, pokles koncentrací aniontů je statisticky významný (obr. 22 b). Na poklesu se překvapivě nepodílejí SO_4^{2-} , ale významně klesající NO_3^- ($p = 0,0005$). Do budoucna se proto dá na povodí *U dvou louček* očekávat mírný růst KNK podzemní vody a zlepšování její kvality.

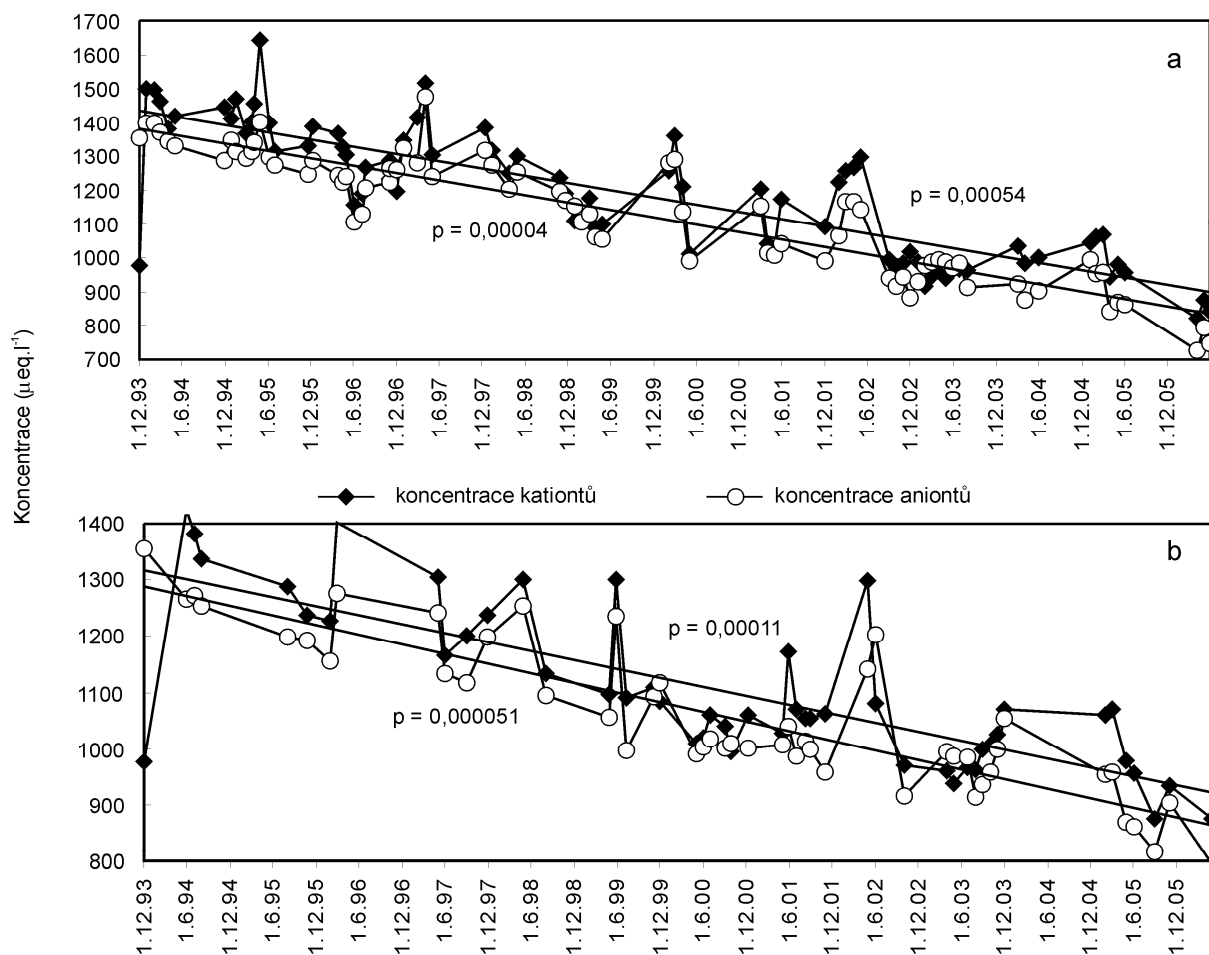
Během srážkových epizod se v odtoku téměř stejnou rychlostí snižují obsahy kationtů i aniontů (obr. 22 a). Na poklesu u aniontů se podílejí stejným tempem klesající koncentrace SO_4^{2-} ($p = 0,0008$) i NO_3^- ($p = 0,0008$). V nejbližší budoucnosti se tedy s velkou pravděpodobností nebude měnit acidobazický charakter odtoku při kyselých srážkových epizodách, pouze poklesne iontová síla vody.



Obr. 22 Časový vývoj koncentrací kationtů a aniontů v odtoku v období hydrologických událostí (a) a v období podzemního odtoku (b) na povodí *U dvou louček*

Jezeří

Podzemní vody na povodí *Jezeří* vykazují velmi vysoké koncentrace obou složek, aniontů i kationtů (obr. 17). Obsahy kationtů ($1250 \mu\text{eq.l}^{-1}$) jsou dokonce druhé nejvyšší hned po *Pluhově Boru*. V bilanci KNK naštěstí převažují bazické kationty nad anionty. To zajišťuje alkalitu podzemí vody, i když hodnoty KNK nejsou příliš vysoké (kolem $25 \mu\text{eq.l}^{-1}$). Hlavními anionty v odtoku jsou SO_4^{2-} . Jejich koncentrace jsou zdaleka nejvyšší ze všech sledovaných povodí ($1050 \mu\text{eq.l}^{-1}$). Povodí *Pluhův Bor*, které následuje, má koncentrace SO_4^{2-} již jen poloviční ($500 \mu\text{eq.l}^{-1}$).



Obr. 23 Časový vývoj koncentrací kationtů a aniontů v odtoku v období hydrologických událostí (a) a v období podzemního odtoku (b) na povodí *Jezeří*

Povodí *Jezeří* bylo zatíženo opravdu extrémní kyselou depozicí (obr. 2 a 6), takže nejpravděpodobnějším zdrojem SO_4^{2-} v odtoku je kyselá depozice. V povodí samotném však mohou být interním zdrojem SO_4^{2-} i drobná sulfidická ložiska železné rudy, která byla v minulých stoletích dokonce povrchově těžena.

V podzemní vodě i v odtoku při hydrologických událostech zaznamenaly koncentrace kationtů, aniontů a SO_4^{2-} ($p = 2 \cdot 10^{-5}$) v posledních letech velmi strmý pokles. To potvrzuje předpoklad, že minimálně část SO_4^{2-} iontů v odtoku je původem z kyselé depozice (obr. 23 a,b). Tempo poklesu aniontů v podzemní vodě je vyšší, než pokles kationtů. Proto lze do budoucna očekávat zlepšení bilance KNK podzemní vody a postupné zlepšování kvality základního odtoku. Při srážkových událostech je pokles koncentrací aniontů téměř stejný jako kationtů. V dalších letech se tedy nedá očekávat zásadní změna acidobazického charakteru odtoku při přechodných kyselých epizodách. Pravděpodobně pouze poklesne, podobně jako na povodí *U dvou louček*, iontová síla vody.

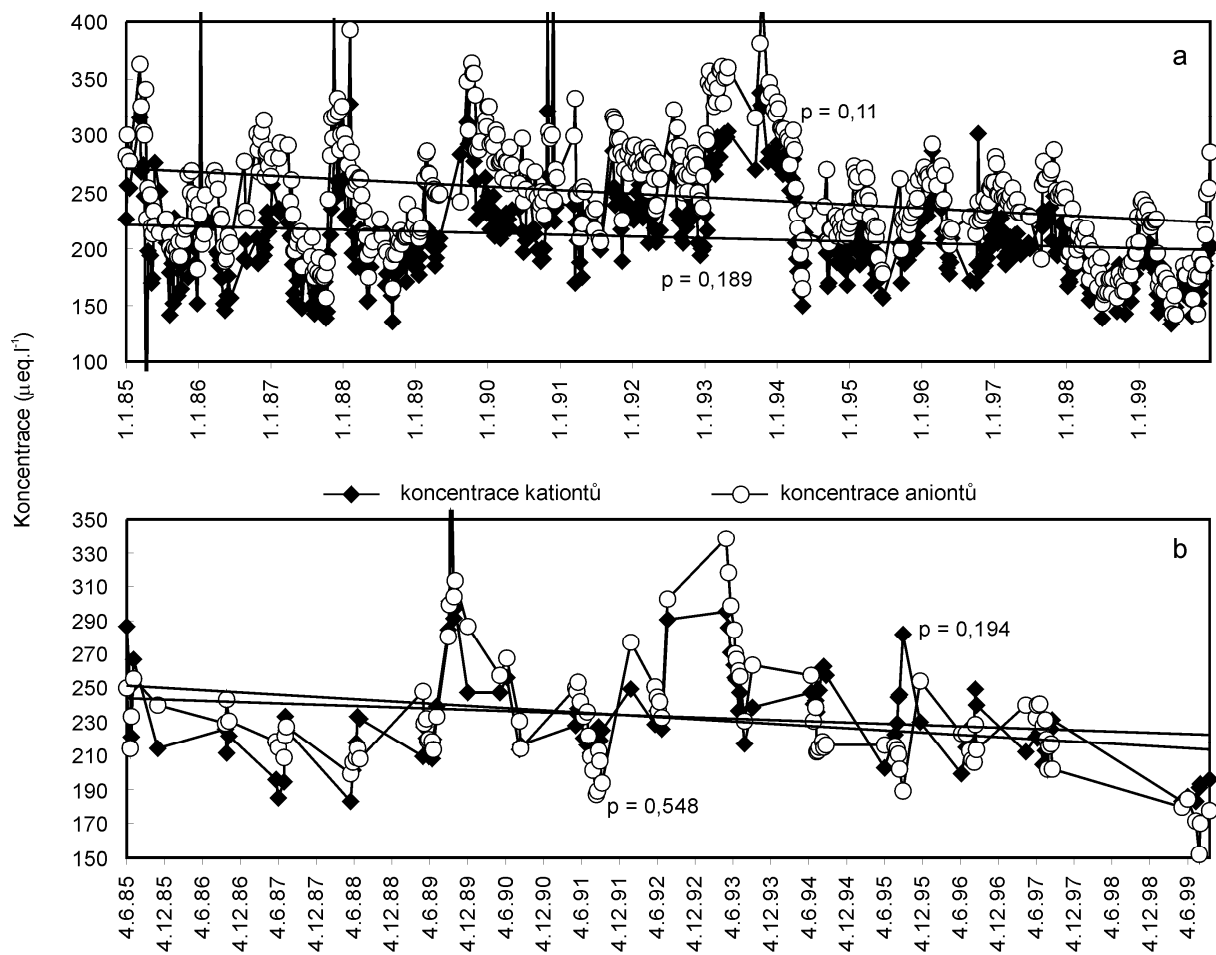
Koncentrace bazických kationtů v odtoku jsou stále hodně vysoké, kolem $900 \mu\text{eq.l}^{-1}$. Rychlost zvětrávání horniny proto musí být také velmi vysoká, když dokáže dlouhodoběji vyrovnávat ztráty bazických kationtů. Jestliže SO_4^{2-} ionty skutečně pocházejí z interního zdroje, pak i do budoucna budou muset být pufovány. Otázkou zůstává, jaké následky má současné tempo ztráty bazických kationtů pro celý ekosystém, a jestli půdní prostředí nesměruje k postupnému poklesu saturace bazickými kationty. Pokles bazické saturace pod 15% totiž obvykle způsobí, že pufrace bazickými kationty je nahrazena pufráním systémem hliníku. Poté následuje pokles KNK do záporných hodnot, nárůst Al^{3+} ve vodě a prudké zhoršení kvality odtoku.

Birkenes

Podzemní voda na povodí *Birkenes* bývá kyselá i alkalická. Průměrná hodnota KNK podzemní vody vypočtená z koncentrací kationtů a aniontů je $-1,4 \mu\text{eq.l}^{-1}$ (obr. 17).

Podzemní voda je navíc ovlivněna kyselými vodami z rašelinišť, proto skutečná KNK změřená titrací bude ještě nižší než ta vypočtená (data měřené KNK na *Birkenes* nebyla k dispozici).

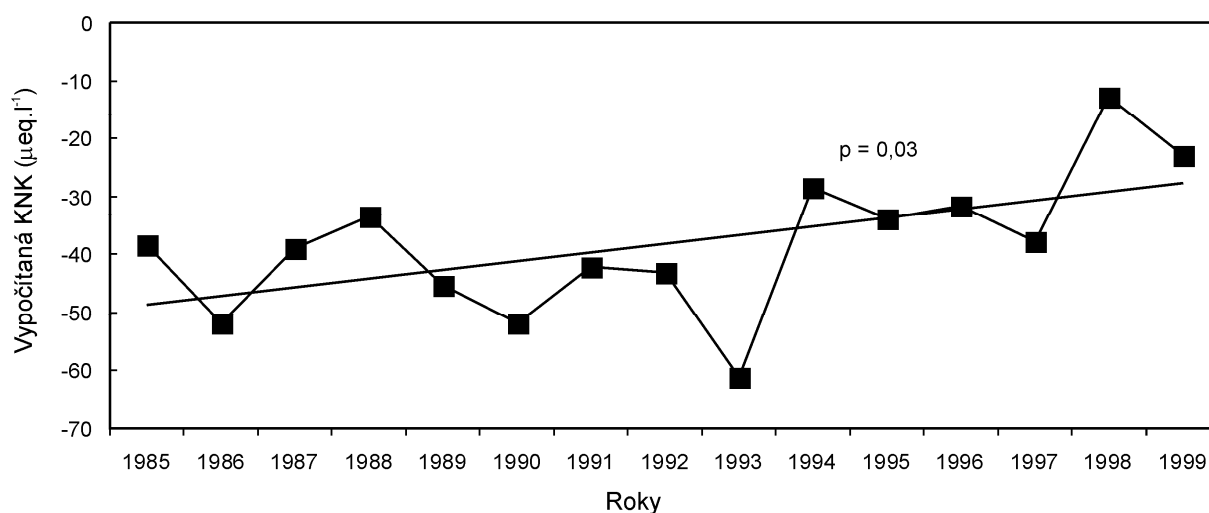
Zajímavý na *Birkenes* je fakt, že koncentrace kationtů i aniontů jsou oproti českým povodím velice nízké, dokonce vůbec nejnižší ze všech povodí. Vysvětlení může být několik, s největší pravděpodobností se na tom podílejí všechny faktory uvedené v předcházejících kapitolách (chudší síť přípovrchových puklin vlivem ledovcové činnosti, ředění odtoku velkým množstvím srážek, nižší rychlost zvětrávání v důsledku chladnějších klimatických podmínek).



Obr. 24 Časový vývoj koncentrací kationtů a aniontů v odtoku v období hydrologických událostí (a) a v období podzemního odtoku (b) na povodí *Birkenes*

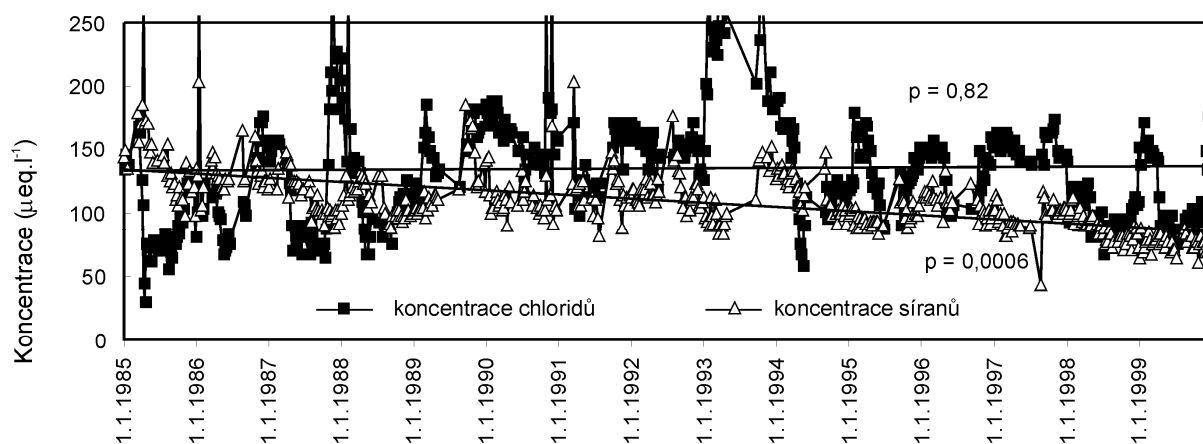
Vývoj koncentrací aniontů a kationtů v podzemní vodě na *Birkenes* je možné sledovat již od roku 1985 (obr. 24 b). Řada končí rokem 1999. Aproximace vývoje lineární funkcí není příliš vhodná, což se odráží v její nízké hladině statistické významnosti. Z grafů je patrný nelineární vývoj chemismu. Koncentrace kationtů i aniontů v podzemní vodě nejprve rostou, v roce 1992 kulminují, a poté klesají. S jistým zpožděním tak trend chemismu kopíruje trend vývoje emisí, který měl podobný průběh. Rozdíly mezi koncentracemi kationtů a aniontů v podzemní vodě jsou však tak malé, že nelze odhadnout, která složka má dnes tendenci nabýt převahu. Z řady je vidět nepatrný náznak toho, že v pozdějších letech bylo v odtoku spíše více kationtů, trend ale není statisticky podložen.

Odtok v době periodicky se opakujících kyselých epizod sleduje velice podobný trend jako podzemní voda (obr. 24 a). Od roku 1993 je patrný pokles kationtů i aniontů. Pokles aniontů je však rychlejší, proto dochází ke statisticky významnému růstu vypočítané KNK (obr. 25). Protože je KNK v době přechodné acidifikace i přes svůj dlouhodobý růst stále záporná, je KNK odtoku stále pod vlivem aniontů silných kyselin. Mezi anionty dominují Cl^- . Ty jsou mořského původu a do povodí se dostávají společně s depozicí. Koncentrace Cl^- jsou ale dlouhodobě stabilní (obr. 26). Chloridy se proto nepodílejí na dlouhodobém poklesu aniontů a růstu vypočítané KNK v odtoku za vyššího stavu vody.



Obr. 25 Průměrná roční vypočítaná KNK (rozdíl mezi bazickými kationty a anionty silných kyselin) v odtoku v období hydrologických událostí na povodí *Birkenes*

Koncentrace NO_3^- jsou opět tak nízké, že i když statisticky významně klesají ($p = 0,0005$), nemají téměř žádný vliv na velikost KNK. Na celkovém poklesu aniontů a růstu vypočítané KNK mají vliv výhradně koncentrace SO_4^{2-} (obr. 26).

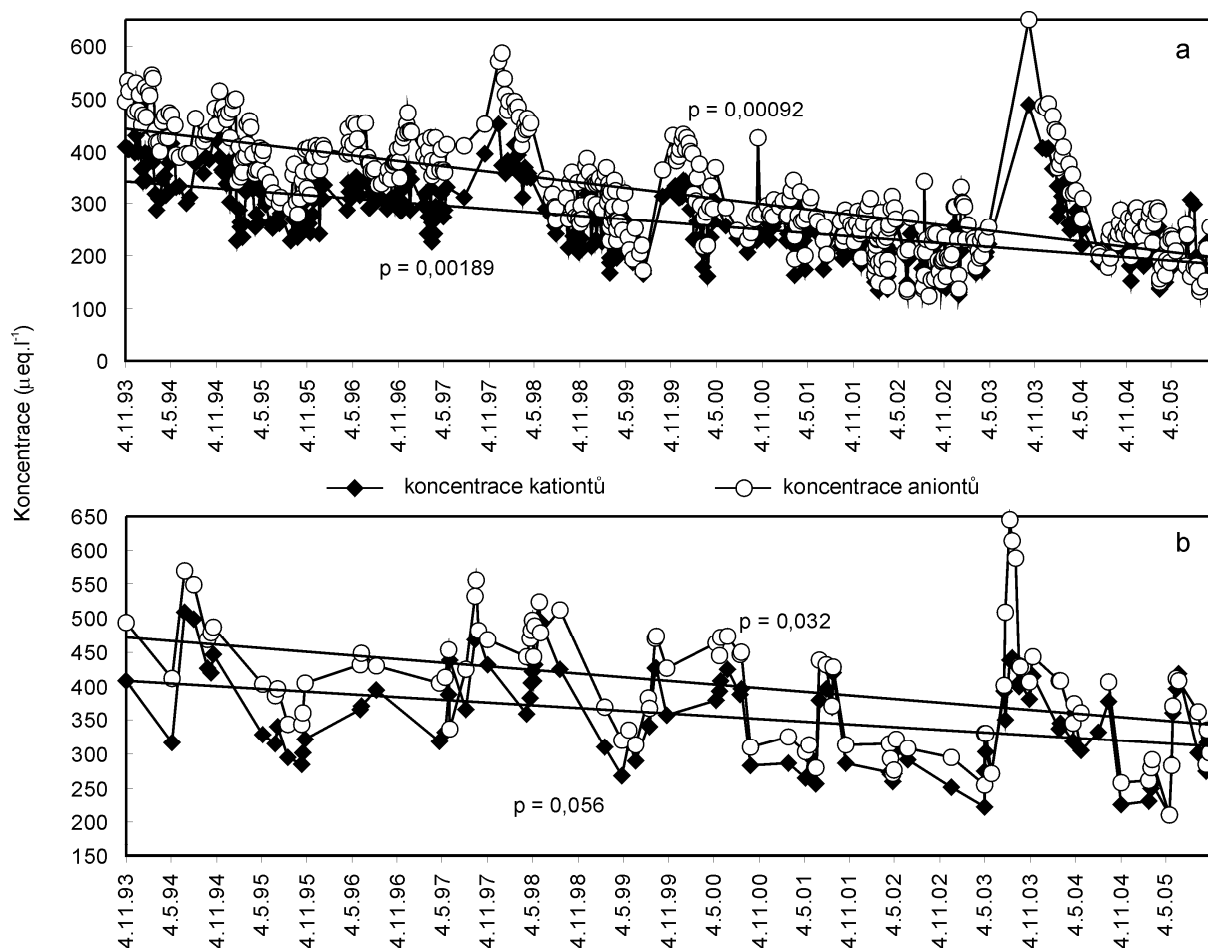


Obr. 26 Časový vývoj koncentrací kationtů a aniontů v odtoku v období hydrologických událostí (a) a v období podzemního odtoku (b) na povodí *Birkenes*

Pokud by se udržel vývoj patrný od roku 1993, došlo by někdy před rokem 2020 (odhad dle extrapolovaného lineárního trendu z obr. 25) k obrácení bilance, a k převaze kationtů nad anionty. Je však otázkou, jak dlouho ještě budou koncentrace SO_4^{2-} klesat, než dojde k jejich vyčerpání. Teoreticky by to mohlo být ještě dalších $100 \mu\text{eq.l}^{-1}$, což je jejich průměrná koncentrace z roku 1999. Pokud by se připustilo, že je odhad správný, tak by vypočítaná KNK vzrostla ze současných $-20 \mu\text{eq.l}^{-1}$ na hodnotu $+80 \mu\text{eq.l}^{-1}$. Odhad ale přesný není, protože nebylo uvažováno přírodní množství SO_4^{2-} , které je stabilní. Nicméně, kontrolu nad acidobazickým charakterem kyselých epizod by získaly nazpět organické kyseliny. Při hodnotě vypočítané KNK $+80 \mu\text{eq.l}^{-1}$, a možná již dříve, by i skutečná KNK byla kladná. Za normálních přírodních podmínek jsou totiž povodí typu *Birkenes* ovlivňovány organickými kyselinami z rašelinišť (Kullberg et al. 1993).

Lysina

Nejkyselější podzemní voda ze všech studovaných povodí je na povodí *Lysina* (obr. 17). Hodnota naměřené KNK se v podzemní vodě pohybuje kolem $-50 \mu\text{eq.l}^{-1}$. S přihlédnutím k tomu, že podložní horninou na *Lysině* je leukogranit, je možné předpokládat nízký obsah alkálií. Koncentrace bazických kationtů však zdaleka nejsou tak nízké ($350 \mu\text{eq.l}^{-1}$). Jsou srovnatelné s povodím *U dvou louček*, a jsou dokonce o $120 \mu\text{eq.l}^{-1}$ vyšší než na povodí *Birkenes*. Příčina negativní KNK (vypočtené i změřené) tkví v koncentracích SO_4^{2-} . Ty jsou po *Jezeří* a *Pluhově Boru* třetí nejvyšší ($360 \mu\text{eq.l}^{-1}$), a nejspíš pocházejí z kyselé depozice. Odliv bazických kationtů v důsledku kyselé zátěže byl tedy vyšší, než je rychlost jejich uvolňování zvětráváním leukogranitu. Bilance KNK v podzemní vodě se tím dostala do výrazně záporných hodnot.



Obr. 27 Časový vývoj koncentrací kationtů a aniontů v odtoku v období hydrologických událostí (a) a v období podzemního odtoku (b) na povodí *Lysina*

Z vývoje koncentrací kationtů a aniontů v podzemní vodě na obrázku 27 b je vidět pokles obsahu obou složek. Ten je však na hranici statistické průkaznosti. O něco větší pokles zaznamenávají koncentrace aniontů, zejména SO_4^{2-} ($p = 0,018$). Pokud se trend nezmění, tak teprve někdy kolem roku 2017 by v podzemní vodě měly začít převažovat kationty. Tím by se vypočtená KNK stala kladnou. Otázkou však zůstává, jestli i podzemní voda není ovlivněna organickými kyselinami, které jinak ovlivňují odtok v době hydrologických událostí. Pokud ano, pak by se skutečná KNK měřená titrací dostala do kladných hodnot mnohem později.

Při hydrologických událostech je vývoj překvapivě příznivější (obr. 27 a). Již v roce 2006 byly koncentrace kationtů a aniontů v odtoku při kyselých epizodách téměř na stejné úrovni. Je to dáno tím, že koncentrace SO_4^{2-} jsou v odtoku v době hydrologických událostí nižší ($280 \mu\text{eq.l}^{-1}$) než v podzemní vodě ($360 \mu\text{eq.l}^{-1}$). Protože anionty klesají rychleji než kationty, a jejich vývoj je statisticky velmi významný, tak je pravděpodobné, že se situace bude i nadále zlepšovat.

KNK vypočítaná z rozdílů mezi kationty a anionty se tedy, zejména při hydrologických událostech, poslední roky přiblížila k nule. Přitom průměrná skutečná KNK podzemní vody změřená titrací byla ještě v roce 2005 – $62 \mu\text{eq.l}^{-1}$. Stejná hodnota v tomtéž roce při hydrologických událostech byla dokonce – $96 \mu\text{eq.l}^{-1}$. Velký rozdíl mezi vypočítanou a skutečnou KNK je dán tím, že odtok, zejména v době hydrologických událostí, je ovlivňován organickými kyselinami z rašelinných půd. Aby se i skutečná KNK stala kladnou, musely by kationty převažovat nad anionty o tolik, že to vyváží rozdíl mezi měřenou a vypočtenou KNK. Ve stejném roce však anionty stále převažovaly nad kationty. V době podzemního odtoku to bylo o $16 \mu\text{eq.l}^{-1}$, a době srážek o $7 \mu\text{eq.l}^{-1}$. Muselo by tedy dojít k poklesu SO_4^{2-} nejméně o $80 \mu\text{eq.l}^{-1}$, při zachování konstantní koncentrace kationtů, aby se naměřená KNK podzemní vody dostala do kladných hodnot. Podle výsledků extrapolace současných trendů do budoucnosti by k tomu mělo dojít nejdříve kolem roku 2035. Revitalizace povodí tedy zřejmě potrvá ještě velice dlouhou dobu. Tento odhad se téměř přesně shoduje s modelovými simulacemi budoucího vývoje kvality vody v odtoku modelem MAGIC (Hruska & Kram 2003). Podle jejich modelu dosáhne na *Lysině* KNK vody v odtoku kladných hodnot někdy v roce 2030.

Závěry

V krystalinických oblastech českého pohraničí jsou puklinové podzemní zóny největším zásobovatelem malých říček a toků. **Podzemní zóna není jenom bohatý zdroj vody, podzemní voda také přináší do povrchového odtoku bazické kationty uvolněné zvětráváním horniny. Podzemní voda pomáhá udržovat určitou úroveň alkality vody v povrchových tocích v průběhu celého roku.**

Rozsáhlé plochy krystalinických oblastí byly v druhé polovině minulého století zasaženy kyselou depozicí z průmyslových emisí. Monitoring, který by zachycoval stav a změny chemického složení podzemních vod v době kyselých emisí v potřebném rozsahu neexistuje. Chybějící data byla proto nahrazena více než desetiletými řadami pozorování chemismu povrchové vody v odtoku na malých povodích. Období základního odtoku bylo z hydrochemických řad vyčleněno pomocí tzv. Killeho metody. Za základní odtok bylo také označeno období, ve kterém model SAC-SMA generuje složky odtoku z převážně hlubších podzemních zón. Období základního odtoku stanovená oběma metodami se v zásadě shodují. Obě metody také splňují teoretické předpoklady, aby voda v základním odtoku byla co nejvíce alkalická. **Základní odtok byl definován jako období za nízkého stavu vody, kdy je odtok dotován převážně vodou z nejhlubších podzemních zón, a voda v odtoku je nejvíce alkalická. Zbývající část roku byla zahrnuta do období hydrologických událostí.**

Povodí budovaná rulou mají podstatně větší podíl podzemní vody v celkovém odtoku, než povodí budovaná granitem nebo serpentinitem. **Velikost odtoku podzemní vody tedy závisí na litologii a geometrii puklinového systému.**

Základní odtok na rulových povodích tvoří z asi 80% podzemní voda z nejhlubších částí podzemní zóny, zbývající část je však doplňována vodou z mělkých pater povodí nebo povrchovým odtokem. Na granitových a serpentinitových povodích dokonce 40 až 50% základního odtoku tvoří jiná, než podzemní voda z větších hloubek. I ta většinou pochází z mělké podzemní nebo hlubší půdní zóny. Pouze nepatrná část základního odtoku je tvořena kyselou vodou z mělkých organických půd nebo povrchovým odtokem. **Složení základního odtoku není jednotvárné, jak se obvykle uvažuje, ale podzemní voda je i v době základního odtoku doplňována méně alkalickými vodami z mělkých horizontů.**

Kolísající množství méně alkalických vod v základním odtoku se projevuje kolísající kyselinovou neutralizační kapacitou (KNK). Alkalická voda je synonymem pro kladnou KNK a kyselá voda pro zápornou KNK. Čím je KNK vody větší, tím je voda více alkalická a méně kyselá. Protože se KNK při míšení chemicky nemění, výsledná velikost KNK závisí na objemech a velikostech KNK vod, které se míchají. **Zmíněné poznatky o základním odtoku vyvrací tradiční představy o tom, že chemismus základního odtoku je stabilní.**

Lze očekávat, že při rostoucím množství kyselějších vod bude podobně jako KNK klesat i pH. **Na povodích, kde je alkalická podzemní voda je však pH v době základního odtoku stabilní. Alkalická podzemní voda v procesu podobném titraci konzumuje ionty H^+ , a tím stabilizuje pH základního odtoku. Na povodích, kde je podzemní voda kyselá, nejsou H^+ ionty pufovány. pH základního odtoku pak kolísá, podobně jako kolísá KNK, protože je výsledkem pouhého míšení různě kyselých vod.**

Nárůst koncentrací H^+ v odtoku bývá často velmi prudký, a je spuštěn v okamžiku, kdy kyselější voda z mělčích nádrží získá objemovou převahu nad podzemní vodou z hlubších nádrží. pH vody v odtoku přestane být řízeno pufrací podzemních vod, a začne být závislé na poměrech míšení různě kyselých vod. To je okamžik, kdy končí období základního odtoku a začíná období hydrologických událostí doprovázených přechodnou acidifikací. Na povodích, kde je podzemní voda kyselá, je setřen rozdíl mezi obdobími základního odtoku a obdobími hydrologických událostí.

Během období hydrologických událostí (při srážkách a tání sněhu) se koncentrace H^+ v odtoku zdvojnásobí až ztrojnásobí oproti základnímu odtoku. Koncentrace H^+ jsou závislé na velikosti KNK, a ta je během hydrologických událostí snižována. Příčinou jsou slabší vody z nadloží, které ředí alkaličtější základní odtok. Čím je velikost KNK podzemní vody vyšší, tím vyšší zůstane KNK vody v odtoku po zředění, a tím mírněji budou probíhat přechodné kyselé přívaly. Intenzita, s jakou přechodné acidifikace probíhají, závisí především na množství a kvalitě podzemní vody. Kromě toho ale závisí i na množství a kvalitě vod, které se s podzemní vodou míchají.

Velikost odtoku podzemní vody v době hydrologických událostí se také různí podle litologie povodí. Na rulových povodích je průměrně 40 až 50% odtoku v době hydrologických událostí tvořeno podzemními vodami z hlubších nádrží. Pokud zůstane hlubší podzemní voda v převaze, nemusí se hydrologická událost přechodnou acidifikací vůbec projevit. Ve většině případů se sice acidifikace na rulových povodích projeví, ale podíl podzemní vody z hlubších nádrží zůstane vysoký, takže průběh acidifikace je mírnější. Na granitových a serpentinitových povodích je podíl podzemní vody z hlubších nádrží v odtoku v době hydrologických událostí výrazně menší. Průměrně tvoří asi 25% na granitových a 15% na serpentinitových povodích. Výsledkem nízkého podílu podzemní vody z hlubších nádrží je, že se přechodná acidifikace na těchto povodích ve většině případů projeví a její průběh je dramatičtější. **Velký podíl podzemních vod na odtoku z rulových povodí způsobí, že se hydrologická událost spojená s přechodnou acidifikací nemusí vždy projevit, nebo má mírnější průběh. Na granitových povodích s nižším podílem podzemní vody v odtoku se přechodná acidifikace projeví téměř vždy, a má silnější průběh.**

Kvalita podzemní vody je určena především obsahem alkálií v podložní hornině.

Podzemní voda se bazickými kationty obohacuje v puklinové zóně interakcí s rozvětralou horninou. Rychlost zvětrávání horniny ale musí být dostatečná, aby se alkálie v potřebném množství dostaly do podzemní vody. Dalším faktorem ovlivňujícím kvalitu podzemní vody je hustota přípovrchového puklinového systému. Mělké puklinové systémy jsou například typické pro oblast Skandinávie, kde byly zredukovány ustupujícím kontinentálním ledovcem z doby zalednění. Jinými faktory jsou geomorfologie a velikost povodí. Ta ovlivňuje délku interakce vody s horninou, během níž dochází k přenosu alkálií z rozvětralé horniny do vody. **Aby byla podzemní voda kvalitní, minerální složení horniny samo o sobě nestačí. Okolní podmínky musí být příznivé, aby zprostředkovaly přenos alkálií do vody.**

Na snížené kvalitě vod ze různých hloubek povodí se naopak podepisuje zvýšený obsah aniontů. Ty jsou původem z přírodních zdrojů nebo také kyselé depozice. Přírodním zdrojem SO_4^{2-} mohou být například sulfidické minerály. Na povodích postižených kyselou depozicí je ale většina SO_4^{2-} aniontů antropogenního původu. V době vysokých emisí se SO_4^{2-} anionty absorbovaly na oxidy a hydroxidy železa a hliníku v půdní a podzemní zóně. Z iontově-výměnných pozic se SO_4^{2-} anionty uvolňují postupně, a prodlužují tímto

revitalizaci povodí. **Současný stav je takový, že na většině postižených povodí dochází k poklesu aniontů v odtoku, zejména pak koncentrací SO_4^{2-} . Koncentrace kationtů se snižují současně s anionty, jejich pokles ale není tak rychlý. Výsledkem je, že na postižených povodích dochází k růstu KNK, a dochází k postupné revitalizaci povodí. Revitalizace se projevuje především na kvalitě vody v odtoku v době hydrologických událostí. V budoucnu je tedy možné očekávat další postupné zeslabování přechodných kyselých přívalů při deštích a tání sněhu. Na nejvíce postižených a zároveň citlivých povodích klesají koncentrace SO_4^{2-} dokonce i v podzemní vodě. Klesající trendy koncentrací SO_4^{2-} iontů v odtoku v době ustupujících kyselých emisí je přitom známkou jejich antropogenního původu.**

Intenzita probíhajících přechodných kyselých přívalů na povodích s rozvinutým rašeliništěm či rašelinnou půdou bývá také ovlivněna organickými kyselinami. Organické kyseliny způsobují strmější pokles KNK, než jaký by byl způsoben pouhým ředěním anorganické části KNK. Projevem je zesílený průběh přechodné acidifikace. **Organické kyseliny ve spojení se SO_4^{2-} anionty z kyselé depozice způsobují vážnější propady KNK (častěji bývá i záporná). Následkem toho jsou intenzivnější přechodné acidifikace při hydrologických událostech.**

V době, kdy vliv kyselé depozice z průmyslových emisí ustupuje, do popředí zájmu se na některých lokalitách dostávají NO_3^- ionty. Ke zvýšení jejich koncentrace by mohlo dojít za současné situace houstnoucí dopravy, nebo neuváženým odlesňováním velkých ploch. Na povodích, kde je bilance KNK těsně nad hranicí nulové hodnoty by i malé zvýšení koncentrací NO_3^- mohlo způsobit propad KNK do záporných hodnot a katastrofální propad kvality podzemních a povrchových vod. Takové vážné narušení rovnováhy KNK vy se odrazilo ve větší intenzitě přechodné acidifikace v době hydrologických událostí.

Přehled literatury

- Alewell C, Bredemeier M, Matzner E, Blanck K (1997) Soil solution response to experimentally reduced acid deposition in a forest ecosystem. *Journal of Environmental Quality* **26** (3), 658-665.
- Anderson MG, Burt TP (1982) The Contribution of Throughflow to Storm Runoff - An Evaluation of A Chemical Mixing Model. *Earth Surface Processes and Landforms* **7** (6), 565-574.
- Baker JP, Schofield CL (1982) Aluminum toxicity to fish in acidic waters. *Water, Air, and Soil Pollution* **18** (1-3), 289-309.
- Beamish RJ (1975) Long term acidification of a lake and resulting effects on fishes. *Ambio* **4** (2), 98-102.
- Berge E, Bartnicki J, Olendrzynski K, Tsyro SG (1999) Long-term trends in emissions and transboundary transport of acidifying air pollution in Europe. *Journal of Environmental Management* **57** (1), 31-50.
- Bergkvist B, Folkesson L (1995) The influence of tree species on acid deposition, proton budgets and element fluxes in south Swedish forest ecosystems. *Effects of acid deposition and tropospheric ozone on forest ecosystems in Sweden*, 90-99.
- Betson RP (1964) What Is Watershed Runoff? *Journal of Geophysical Research* **69** (8), 1542-1552.
- Bishop KH, Grip H, O'Neill A (1990) The origins of acid runoff in a hillslope during storm events. *Journal of Hydrology* **116** (1-4), 35-61.
- Bishop KH, Laudon H, Kohler S (2000) Separating the natural and anthropogenic components of spring flood pH decline: A method for areas that are not chronically acidified. *Water Resources Research* **36** (7), 1873-1884.
- Bjarnborg B (1983) Dilution and acidification effects during the spring flood of four Swedish mountain brooks. *Hydrobiologia* **101** (1-2), 19-26.

- Bogena H, Kunkel R, Schobel T, Schrey HP, Wendland E (2005) Distributed modeling of groundwater recharge at the macroscale. *Ecological Modelling* **187** (1), 15-26.
- Bottomley DJ, Craig D, Johnston LM (1984) Neutralization of Acid Runoff by Groundwater Discharge to Streams in Canadian Precambrian Shield Watersheds. *Journal of Hydrology* **75** (1-4), 1-26.
- Brimblecombe P (1992) History of atmospheric acidity. In: Radojevic M, Harrison R (ed), *Atmospheric Acidity - Sources, Consequences and Abatement*, 267-304. Elsevier, London.
- Buchtele J (1993) Runoff changes simulated using a rainfall-runoff model. *Water Resources Management* **7** (4), 273-287.
- Buchtele J (1996a) Rainfall-runoff models as the tools for water balance evaluation and for estimation of natural groundwater storages. *Acta Universitatis Carolinae, Geologica* **40** (2), 193-203.
- Buchtele J, Eliáš V, Tesař M, Herrmann A (1996b) Runoff components simulated by rainfall-runoff models. *Hydrological Sciences Journal* **41** (1), 49-60.
- Buchtele J, Buchtelová M, Tesař M, and Kulasová A (2000) Porovnávání simulací vodního režimu v povodích s různými geomorfologickými podmínkami a antropogenním ovlivněním. In: Sborník konf. Hydrologické dny 2000 - Nové podněty a vize pro příští století, II. díl, 397-406., Plzeň.
- Burnash JCR (1995) The NWS River Forecast System - Catchment Modeling. In: Singh VP (ed), *Computer Models of Watershed Hydrology*, 311-366. Water Resources Publications, Highlands Ranch, Colorado.
- Buzek F, Hruška J, Krám P (1995) 3-Component Model of Runoff Generation, Lysina Catchment, Czech-Republic. *Water Air and Soil Pollution* **79** (1-4), 391-408.
- Campbell PGC, Hansen HJ, Dubreuil B, Nelson WO (1992) Geochemistry of Quebec North Shore Salmon Rivers During Snowmelt - Organic-Acid Pulse and Aluminum Mobilization. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* **49** (9), 1938-1952.

- Chao TT, Harward ME, Fang SC (1965) Exchange reactions between hydroxyl and sulphate ions in soils. *Soil Science* **99**, 104-107.
- Chapman PJ, Reynolds B, Wheater HS (1993) Hydrochemical Changes Along Stormflow Pathways in A Small Moorland Headwater Catchment in Mid-Wales, Uk. *Journal of Hydrology* **151** (2-4), 241-265.
- Christophersen N, Neal C, Hooper RP, Vogt RD (1990) Hydrogeochemical processes in the Birkenes catchment. In: Mason BJ (ed), *The Surface Water Acidification Programme.*, 107-120. Cambridge University Press, Cambridge.
- Cowling EB (1982) Acid precipitation in historical perspective. *Environmental Science and Technology* **16** (2).
- Crawley MJ (2002) *Statistical Computing. An Introduction to Data Analysis using S-Plus.* John Wiley & Sons, Chichester.
- Černý J (1995) Recovery of acidified catchments in the extremely polluted Krusne hory Mountains, Czech Republic. *Water Air and Soil Pollution* **85** (2), 589-594.
- Davies TD, Tranter M, Wigington PJ, Eshleman KN (1992) "Acidic episodes' in surface waters in Europe. *Journal of Hydrology* **132** (1-4), 25-69.
- deCaritat P (1995a) Intensifying groundwater acidification at Birkenes, southern Norway. *Journal of Hydrology* **170** (1-4), 47-62.
- deCaritat P, Aamlid D (1995b) Groundwater acidification at Birkenes, southern Norway: Comparing trends of chemical composition of precipitation, throughfall, soilwater and groundwater. *Water Air and Soil Pollution* **85** (3), 1861-1866.
- Dobranskyte A, Jugdaohsingh R, McCrohan CR, Stuchlík E, Powell JJ, White KN (2006) Effect of humic acid on water chemistry, bioavailability and toxicity of aluminium in the freshwater snail, *Lymnaea stagnalis*, at neutral pH. *Environmental Pollution* **140** (2), 340-347.
- Dunne T, Black RD (1970) Partial area contributions to storm runoff in a small New England watershed. *Water Resources Research* **6** (5), 1296-1311.

- Easthouse KB, Mulder J, Christophersen N, Seip HM (1992) Dissolved Organic-Carbon Fractions in Soil and Stream Water During Variable Hydrological Conditions at Birkenes, Southern Norway. *Water Resources Research* **28** (6), 1585-1596.
- Eriksson E, Karlton E, Lundmark JE (1992) Acidification of forest soils in Sweden. *Ambio* **21** (2), 150-154.
- Evans C, Davies TD (1998) Causes of concentration/discharge hysteresis and its potential as a tool for analysis of episode hydrochemistry. *Water Resources Research* **34** (1), 129-137.
- Evans CD, Cullen JM, Alewell C, Kopáček J, Marchetto A, Moldán F, Prechtel A, Rogora M, Veselý J, Wright R (2001) Recovery from acidification in European surface waters. *Hydrology and Earth System Sciences* **5** (3), 283-297.
- Federer CA, Hornbeck JW (1985) The Buffer Capacity of Forest Soils in New-England. *Water Air and Soil Pollution* **26** (2), 163-173.
- Fitzgerald JW, Strickland TC, Swank WT (1982) Metabolic fate of inorganic sulphate in soil samples from undisturbed and managed forest ecosystems. *Soil Biology and Biochemistry* **14** (6), 529-536.
- Folster J (2001) Significance of processes in the near-stream zone on stream water acidity in a small acidified forested catchment. *Hydrological Processes* **15** (2), 201-217.
- Fott J et. al (1980) Zpráva o současném stavu acidifikace Černého jezera. MS Karlova Universita. Praha.
- Fottová D (1995) Regional evaluation of mass element fluxes: GEOMON network of small catchments. *Environmental Monitoring and Assessment* **34** (2), 215-221.
- Fottová D, Skořepová I (1998) Changes in mass element fluxes and their importance for critical loads: GEOMON network, Czech Republic. *Water Air and Soil Pollution* **105** (1-2), 365-376.
- Fottová D (2003) Trends in sulphur and nitrogen deposition fluxes in the GEOMON network, Czech Republic, between 1994 and 2000. *Water, Air, and Soil Pollution* **150** (1-4), 73-87.

- Fottová D, Cudlín P, Navrátil T, Krám P, Skořepová I, and Skořepa J (2006) Územní aspekty a dlouhodobý monitorovací systém. In: Zpráva o realizaci projektu pro rok 2006, projekt VaV - 1D/2/16/II/04. Česká geologická služba, Praha.
- Frey J, Frey T, Pajuste K (2004) Input-output analysis of macroelements in ICP-IM catchment area, Estonia. *Landscape and Urban Planning* **67** (1-4), 217-223.
- Gillham RW (1984) The Capillary-Fringe and Its Effect on Water-Table Response. *Journal of Hydrology* **67** (1-4), 307-324.
- Gran G (1952) Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. *Analyst* **77**, 661-671.
- Haria AH, Shand P (2004) Evidence for deep sub-surface flow routing in forested upland Wales: implications for contaminant transport and stream flow generation. *Hydrology and Earth System Sciences* **8** (3), 334-344.
- Haria AH, Shand P (2006) Near-stream soil water-groundwater coupling in the headwaters of the Afon Hafren, Wales: Implications for surface water quality. *Journal of Hydrology* **331** (3-4), 567-579.
- Hejzlar J, Dubrovský M, Buchtele J, Růžička M (2003) The apparent and potential effects of climate change on the inferred concentration of dissolved organic matter in a temperate stream (the Malse River, South Bohemia). *Science of the Total Environment* **310** (1-3), 143-152.
- Henriksen A (1979) A simple approach for identifying and measuring acidification of freshwater. *Nature* **278** (5704), 542-545.
- Henriksen A, Kirkhusmo LA (1982) Acidification of Groundwater in Norway. *Nordic Hydrology* **13** (3), 183-192.
- Henriksen A (1988) Sulfate deposition to surface waters. *Environmental Science and Technology* **22** (1), 8-14.
- Hesthagen T, Berger HM, Larsen BM, Saksgard R (1995) Monitoring fish stocks in relation to acidification in Norwegian watersheds. *Water Air and Soil Pollution* **85** (2), 641-646.

- Hindar A, Henriksen A, Kaste O, Tørseth K (1995) Extreme acidification in small catchments in southwestern Norway associated with a sea salt episode. *Water Air and Soil Pollution* **85** (2), 547-552.
- Hinderer M, Einsele G (1995) Modelling long-term acidification trends of forested sandstone catchments in the black forest (SW Germany). *Water, Air and Soil Pollution* **85** (2), 719-724.
- Hooper RP, Shoemaker CA (1986) A Comparison of Chemical and Isotopic Hydrograph Separation. *Water Resources Research* **22** (10), 1444-1454.
- Horntvedt R, Aamlid D, Rora A, Joranger E (1992) Monitoring programme for forest damage. An overview of the Norwegian programme. *Norwegian Journal of Agricultural Sciences* **6**, 1-17.
- Horton RE (1933) The role of infiltration in the hydrologic cycle. *Trans.Am.Geophys.Union* **14**, 446-460.
- Hrkal Z (1992) Acidification of groundwater in the Bohemian Massif. *Nor.geol.unders.Bull.* **422**, 97-102.
- Hrkal Z (2001) Vulnerability of groundwater to acid deposition, Jizerske? Mountains, northern Czech Republic: Construction and reliability of a CIS-based vulnerability map. *Hydrogeology Journal* **9** (4), 348-357.
- Hrkal Z (2004) Changes in acid atmospheric deposition in Krus?ne? Mts. and S?umava (Czech Republic) and their impact on groundwater quality. *Water, Air, and Soil Pollution* **157** (1-4), 163-178.
- Hruška J, Krám P (1994) Aluminum Chemistry of the Root-Zone of Forest Soil Affected by Acid Deposition at the Lysina Catchment, Czech-Republic. *Ecological Engineering* **3** (1), 5-16.
- Hruška J, Johnson CE, Krám P (1996) Role of organic solutes in the chemistry of acid-impacted bog waters of the western Czech Republic. *Water Resources Research* **32** (9), 2841-2851.

- Hruška J, Moldán F, Krám P (2002) Recovery from acidification in central Europe - observed and predicted changes of soil and streamwater chemistry in the Lysina. catchment, Czech Republic. *Environmental Pollution* **120** (2), 261-274.
- Hruška J, Krám P (2003) Modelling long-term changes in stream water and soil chemistry in catchments with contrasting vulnerability to acidification (Lysina and Pluhuv Bor, Czech Republic). *Hydrology and Earth System Sciences* **7** (4), 525-539.
- Jansson M, Ivarsson H (1994) Causes of Acidity in the River Lillan in the Coastal Zone of Central Northern Sweden. *Journal of Hydrology* **160** (1-4), 71-87.
- Jarvie HP, Neal C, Smart R, Owen R, Fraser D, Forbes I, Wade A (2001) Use of continuous water quality records for hydrograph separation and to assess short-term variability and extremes in acidity and dissolved carbon dioxide for the River Dee, Scotland. *Science of the Total Environment* **265** (1-3), 85-98.
- Johnson DW, Todd DE (1983) Relationships Among Iron, Aluminum, Carbon, and Sulfate in A Variety of Forest Soils. *Soil Science Society of America Journal* **47** (4), 792-800.
- Kille K (1970) Das Verfahren MoMNQ, ein Beitrag zur Berechnung der mittleren langjährigen Grundwasserneubildung mit Hilfe der monatlichen Niedrigwasserabflüsse. *Z.deutsch.geol.Ges., Sonderh.Hydrogeol.Hydrogeochem.*, 89-95.
- Kirchner JW (1992) Heterogeneous Geochemistry of Catchment Acidification. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56** (6), 2311-2327.
- Kirchner JW, Dillon PJ, Lazerte BD (1993) Separating Hydrological and Geochemical Influences on Runoff Acidification in Spatially Heterogeneous Catchments. *Water Resources Research* **29** (12), 3903-3916.
- Knutsson G (1994) Trends in the acidification of groundwater. *Groundwater quality management*, 107-118.
- Kobayashi D (1986) Separation of A Snowmelt Hydrograph by Stream Conductance. *Journal of Hydrology* **84** (1-2), 157-165.

- Kopáček J, Veselý J, Stuchlík E (2001) Sulphur and nitrogen fluxes and budgets in the Bohemian Forest and Tatra Mountains during the Industrial Revolution (1850-2000). *Hydrology and Earth System Sciences* **5** (3), 391-405.
- Kopáček J, Veselý J (2005) Sulfur and nitrogen emissions in the Czech Republic and Slovakia from 1850 till 2000. *Atmospheric Environment* **39** (12), 2179-2188.
- Krám P, Hruška J, Wenner BS, Driscoll CT, Johnson CE (1997) The biogeochemistry of basic cations in two forest catchments with contrasting lithology in the Czech Republic. *Biogeochemistry* **37** (2), 173-202.
- Krám P, Santore RC, Driscoll CT, Aber JD, Hruška J (1999) Application of the forest-soil-water model (PnET-BGC/CHES) to the Lysina catchment, Czech Republic. *Ecological Modelling* **120** (1), 9-30.
- Krám P, Buchtele J, and Buchtelová M (2005) Streamflow generation simulations in two geochemically contrasting catchments in western Bohemia by the Sacramento SAC-SMA model. In: Hydrologické Dni 2005 Conference Proceedings, 173-178. Slovak Hydrometeorological Institute, Bratislava, Slovakia.
- Krám P, Štědrá V, Skořepa J, and Mrnková J (2007) Bedrock geochemistry of the ultrabasic Pluhův Bor catchment in the Slavkov Forest. In: Breiter, K., 3rd Czech Geological Society Conference Proceedings. Czech Geological Society, Prague, Czech Republic.
- Krásný J, Kněžek M, Subová A, Daňková H, Matuška M, Hanzel V (1982) Groundwater runoff from the territory of Czechoslovakia. Czech Hydrometeorological Institute, Prague.
- Kubelka L, Karásek A, Rybář V, Badalík V, Slodičák M (1993) Forest Regeneration in the Heavily Polluted NE "Krušné Hory" Mountains. Ministerstvo zemědělství, Praha.
- Kullberg A, Bishop KH, Hargeby A, Jansson M, Petersen RC (1993) The Ecological Significance of Dissolved Organic-Carbon in Acidified Waters. *Ambio* **22** (5), 331-337.
- Kvaalen H, Solberg S, Clarke N, Torp T, Aamlid D (2002) Time series study of concentrations of SO₄²⁻ and H⁺ in precipitation and soil waters in Norway. *Environmental Pollution* **117** (2), 215-224.

- Kvindesland S, Jorgensen P, Frogner T, and Aamlid D (1994) Hydrogeochemical Processes in a Forested Watershed in Southern Norway. In: *Aktuelt fra Skogforsk* 10/94. Norwegian Forest Research Institute, As, Norway.
- Laudon H, Westling O, Bishop K (2000) Cause of pH decline in stream water during spring melt runoff in northern Sweden. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* **57** (9), 1888-1900.
- Lee YH, Hultberg H, Sverdrup H, Borg GC (1995) Are ion exchange processes important in controlling the cation chemistry of soil- and runoff waters? *Water Air and Soil Pollution* **85** (3), 1819-1824.
- Leivestad H, Muniz IP (1976) Fish Kill at Low Ph in A Norwegian River. *Nature* **259** (5542), 391-392.
- Likens GE, Bormann HF (1995) Biogeochemistry of a Forested Ecosystem. Springer-Verlag, 175 Fifth Avenue, New York, NY 10010, New York Inc.
- Likens GE, Driscoll CT, Buso DC (1996) Long-term effects of acid rain: Response and recovery of a forest ecosystem. *Science* **272** (5259), 244-246.
- Lischeid G, Moritz K, Bittersohl J, Alewell C, Matzner E (2000) Sinks of anthropogenic nitrogen and sulphate in the Lenstenbach catchment (Fichtel gebirge): lessons learnt concerning reversibility. *Silva Gabreta* **4**, 41-50.
- Lischeid G (2001) Investigating short-term dynamics and long-term trends of SO₄ in the runoff of a forested catchment using artificial neural networks. *Journal of Hydrology* **243** (1-2), 31-42.
- Lofgren S, Bringmark L, Aastrup M, Hultberg H, Kindbom K, Kvarnas H (2001) Sulphur balances and dynamics in three forested catchments in Sweden. *Water Air and Soil Pollution* **130** (1-4), 631-636.
- Lydersen E (1994) Long-Term Monitored Catchments in Norway - A Hydrologic and Chemical Evaluation -. In: Lydersen, E., NIVA - Report Q-475, 1-306. Norwegian Institute for Water Research (NIVA), Norway.

- Malek S, Astel A (2007) The effect of stand age on throughfall chemistry in spruce stands in the Potok Dupnianski catchment in the Silesian Beskid Mountains, southern Poland. *The scientific world journal* **7**, 181-191.
- Manderscheid B, Schweisser T, Lischeid G, Alewell C, Matzner E (2000) Sulfate pools in the weathered substrata of a forested catchment. *Soil Science Society of America Journal* **64** (3), 1078-1082.
- Martinez J (1975) Subsurface Flow from Snowmelt Traced by Tritium. *Water Resources Research* **11** (3), 496-498.
- Mason BJ (1992) Acid Rain-Its Causes and Its Effects on Inland Waters. New York, NY (USA); Clarendon Press (Oxford University Press).
- Materna J (2002) Forest Management Practices - History and Development. In: Lomsky B, Materna J, Pfanz H (ed), SO₂-pollution and Forests Decline in the Ore Mountains, 307-325. Výzkumný ústav lesního hospodářství a myslivosti, Praha.
- Mcbride MB, Bloom PR (1977) Adsorption of Aluminum by A Smectite .2. Al³⁺-Ca²⁺ Exchange Model. *Soil Science Society of America Journal* **41** (6), 1073-1077.
- McDonnell JJ (2003) Where does water go when it rains? Moving beyond the variable source area concept of rainfall-runoff response. *Hydrological Processes* **17** (9), 1869-1875.
- McFee WW (1980) Sensitivity of soil regions to long-term acid precipitation. In: Shriner DS, Richmond CR, Lindberg SE (ed), Atmospheric Sulfur Deposition Environmental Impact and Health Effects, 495-506. Ann Arbor Science, Michigan.
- McGlynn BL, McDonnell JJ (2003) Quantifying the relative contributions of riparian and hillslope zones to catchment runoff. *Water Resources Research* **39** (11).
- Moldán F, Skeffington RA, Morth CM, Torssander P, Hultberg H, Munthe J (2004) Results from the Covered Catchment Experiment at Gardsjon, Sweden, after ten years of clean precipitation treatment. *Water Air and Soil Pollution* **154** (1-4), 371-384.
- Molot LA, Dillon PJ, Lazerte BD (1989) Factors Affecting Alkalinity Concentrations of Streamwater During Snowmelt in Central Ontario. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* **46** (10), 1658-1666.

- Mulder J, Christophersen N, Hauhs M, Vogt RD, Andersen S, Andersen DO (1990) Water flow paths and hydrochemical controls in the Birkenes catchment as inferred from a rainstorm high in seasalts. *Water Resources Research* **26** (4), 611-622.
- Mulder J, Christophersen N, Kopperud K, Fjeldal PH (1995) Water-Flow Paths and the Spatial-Distribution of Soils As A Key to Understanding Differences in Streamwater Chemistry Between 3 Catchments (Norway). *Water Air and Soil Pollution* **81** (1-2), 67-91.
- Mulder J, Pijpers M, Christophersen N (1991) Water-Flow Paths and the Spatial-Distribution of Soils and Exchangeable Cations in An Acid-Rain Impacted and A Pristine Catchment in Norway. *Water Resources Research* **27** (11), 2919-2928.
- Neal C, Christophersen N, Neale R, Smith CJ, Whitehead PG, Reynolds B (1988) Chloride in Precipitation and Streamwater for the Upland Catchment of River Severn, Mid-Wales - Some Consequences for Hydrochemical Models. *Hydrological Processes* **2** (2), 155-165.
- Neal C, Robson A, Reynolds B, Jenkins A (1992) Prediction of Future Short-Term Stream Chemistry - A Modeling Approach. *Journal of Hydrology* **130** (1-4), 87-103.
- Neal C, Robson AJ, Shand P, Edmunds WM, Dixon AJ, Buckley DK, Hill S, Harrow M, Neal M, Wilkinson J, Reynolds B (1997a) The occurrence of groundwater in the lower Palaeozoic rocks of upland central Wales. *Hydrology and Earth System Sciences* **1** (1), 3-18.
- Neal C, Hill T, Hill S, Reynolds B (1997b) Acid neutralization capacity measurements in surface and ground waters in the Upper River Severn, Plynlimon; from hydrograph splitting to water flow pathways. In: Neal-Colin e (ed), In: Water quality of the Plynlimon catchments (UK). European Geophysical Society. Katlenburg-Lindau, Federal Republic of Germany. 1997.
- Neal C, Reynolds B, Neal M, Williams B (2004) The hydrochemistry of plantation spruce forest catchments with brown earth soils, Vyrnwy in mid-Wales. *Hydrology and Earth System Sciences* **8** (3), 460-484.

- Norrstrom AC (1995) Acid-Base Status of Soils in Groundwater Discharge Zones - Relation to Surface-Water Acidification. *Journal of Hydrology* **170** (1-4), 87-100.
- Novák M, Kirchner JW, Groscheová H, Havel M, Černý J, Krejčí R, Buzek F (2000) Sulphur isotope dynamics in two Central European Watersheds affected by high atmospheric deposition of SO_x. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64** (3), 367-383.
- Odén S (1968) The acidification of air and precipitation and its consequences in the natural environment. *Ecology Comm. Bull.* **1**, Swed. Natl. Res. Council, Stockholm.
- Ogner G, Opem M, Remedios G, Sjøtveit G, and Sorlie B (1991) The chemical analysis program of the Norwegian Forest Research Institute. In. Norwegian Forest Research Institute, As.
- Onda Y, Tsujimura M, Fujihara JI, Ito J (2006) Runoff generation mechanisms in high-relief mountainous watersheds with different underlying geology. *Journal of Hydrology* **331** (3-4), 659-673.
- Pačes T (1985) Sources of acidification in Central Europe estimated from elemental budgets in small basins. *Nature* **315** (6014), 31-36.
- Parker GG (1990) Evaluation of Dry Deposition, Pollutant Damage, and Forest Health with Throughfall Studies. In: Lucier, A.A., Hanines, S.G. (ed), *Mechanisms of Forest Response to Acidic Deposition*, 10-61. Springer-Verlag, New York.
- Pearce AJ, Stewart MK, Sklash MG (1986) Storm Runoff Generation in Humid Headwater Catchments .1. Where Does the Water Come from. *Water Resources Research* **22** (8), 1263-1272.
- Peters NE, Driscoll CT (1987) Hydrogeologic Controls of Surface-Water Chemistry in the Adirondack Region of New-York-State. *Biogeochemistry* **3** (1-3), 163-180.
- Peters NE, Černý J, Havel M, Krejčí R (1999) Temporal trends of bulk precipitation and stream water chemistry (1977-1997) in a small forested area, Krusne hory, northern Bohemia, Czech Republic. *Hydrological Processes* **13** (17), 2721-2741.
- Pinder GF, Jones JF (1969) Determination of the groundwater component of peak discharge from the chemistry of total runoff. *Water Resources Research* **5**, 438-445.

- Pitter P (1999) *Hydrochemie*. Vydavatelství VŠCHT, Praha.
- Pleysier JL, Juo ASR, Herbillon AJ (1979) Ion-Exchange Equilibria Involving Aluminum in A Kaolinitic Ultisol. *Soil Science Society of America Journal* **43** (5), 875-880.
- Prechtel A, Alewell C, Armbruster M, Bittersohl J, Cullen JM, Evans CD, Helliwell R, Kopáček J, Marchetto A, Matzner E, Meesenburg H, Moldán F, Moritz K, Veselý J, Wright RF (2001) Response of sulphur dynamics in European catchments to decreasing sulphate deposition. *Hydrology and Earth System Sciences* **5** (3), 311-325.
- Probst A, Viville D, Fritz B, Ambroise B, Dambrine E (1992) Hydrochemical budgets of a small forested granitic catchment exposed to acid deposition: The Strengbach catchment case study (Vosges massif, France). *Water, Air, and Soil Pollution* **62** (3-4), 337-347.
- Rajan SSS (1979) Adsorption and Desorption of Sulfate and Charge Relationships in Allophanic Clays. *Soil Science Society of America Journal* **43** (1), 65-69.
- Reuss JO, Christophersen N, Seip HM (1986a) A Critique of Models for Fresh-Water and Soil Acidification. *Water Air and Soil Pollution* **30** (3-4), 909-930.
- Reuss JO, Johnson DW (1986b) Acid deposition and the acidification of soils and waters. Ecological studies series 59. Springer-Verlag, New York.
- Reuss JO, Walthall PM (1990) Soil Reaction and Acidic Deposition. In: Norton SA, Lindberg SE, Page AL (ed), *Soils, Aquatic Processes, and Lake Acidification*, 1-33. Springer-Verlag, New York.
- Robson A, Neal C (1990) Hydrograph Separation Using Chemical Techniques - An Application to Catchments in Mid-Wales. *Journal of Hydrology* **116** (1-4), 345-363.
- Robson AJ, Neal C, Hill S, Smith CJ (1993) Linking Variations in Short-Term and Medium-Term Stream Chemistry to Rainfall Inputs - Some Observations at Plynlimon, Mid-Wales. *Journal of Hydrology* **144** (1-4), 291-310.
- Rodgers P, Soulsby C, Petry J, Malcolm I, Gibbins C, Dunn S (2004) Groundwater-surface-water interactions in a braided river: a tracer-based assessment. *Hydrological Processes* **18** (7), 1315-1332.

- Rodhe H, Grennfelt P, Wisniewski J, Agren C, Bengtsson G, Johansson K, Kauppi P, Kučera V, Rasmussen L, Rosseland B, Schotte L, Sellden G (1995) Acid Reign '95? - Conference summary statement. *Water, Air, and Soil Pollution* **85** (1), 1-14.
- Scanlon TM, Raffensperger JP, Hornberger GM (2001) Modeling transport of dissolved silica in a forested headwater catchment: Implications for defining the hydrochemical response of observed flow pathways. *Water Resources Research* **37** (4), 1071-1082.
- Schnoor JL, Stumm W (1986) The Role of Chemical-Weathering in the Neutralization of Acidic Deposition. *Schweizerische Zeitschrift fur Hydrologie-Swiss Journal of Hydrology* **48** (2), 171-195.
- Shand P, Griffiths K, Darbyshire DPF, Haria AH, Davies J (2004) Streamflow generation in upland impermeable catchments - is there a need to think deeper? In: Wanty RB, Seal RR (ed), *Water-Rock Interaction 11*, 1391-1395. Taylor and Francis Group, London.
- Shand P, Haria AH, Neal C, Griffiths KJ, Goody DC, Dixon AJ, Hill T, Buckley DK, Cunningham JE (2005) Hydrochemical heterogeneity in an upland catchment: further characterisation of the spatial, temporal and depth variations in soils, streams and groundwaters of the Plynlimon forested catchment, Wales. *Hydrology and Earth System Sciences* **9** (6), 621-644.
- Shand P, Darbyshire DPF, Goody D, Haria AH (2007) Sr-87/Sr-86 as an indicator of flowpaths and weathering rates in the Plynlimon experimental catchments, Wales, UK. *Chemical Geology* **236** (3-4), 247-265.
- Shanley JB, Krám P, Hruška J, Bullen TD (2004) A biogeochemical comparison of two well-buffered catchments with contrasting histories of acid deposition. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus* **4** (2-3), 325-342.
- Skartveit A (1981) Relationships Between Precipitation Chemistry, Hydrology, and Runoff Acidity. *Nordic Hydrology* **12** (2), 65-80.
- Skjelkvåle BL, Henriksen A (1995) Acidification in Norway - Status and trends. Surface and ground water. *Water, Air, and Soil Pollution* **85** (2), 629-634.

- Sklash MG, Farvolden RN, Fritz P (1976) Conceptual-Model of Watershed Response to Rainfall, Developed Through Use of Oxygen-18 As A Natural Tracer. *Canadian Journal of Earth Sciences* **13** (2), 271-283.
- Sklash MG, Farvolden RN (1979) Role of Groundwater in Storm Runoff. *Journal of Hydrology* **43** (1-4), 45-65.
- Sklash MG, Stewart MK, Pearce AJ (1986) Storm Runoff Generation in Humid Headwater Catchments .2. A Case-Study of Hillslope and Low-Order Stream Response. *Water Resources Research* **22** (8), 1273-1282.
- Sopper WE, Lull HW (1965) Streamflow Characteristics of Physiographic Units in the Northeast. *Water Resources Research* **1** (1), 115-124.
- Soulsby C (1992) Hydrological Controls on Acid Runoff Generation in An Afforested Headwater Catchment at Llyn Brianne, Mid-Wales. *Journal of Hydrology* **138** (3-4), 431-448.
- Soulsby C, Chen M, Ferrier RC, Helliwell RC, Jenkins A, Harriman R (1998) Hydrogeochemistry of shallow groundwater in an upland Scottish catchment. *Hydrological Processes* **12** (7), 1111-1127.
- Soulsby C, Malcolm IA, Youngson AF, Tetzlaff D, Gibbins CN, Hannah DM (2005) Groundwater-surface water interactions in upland Scottish rivers: hydrological, hydrochemical and ecological implications. *Scottish Journal of Geology* **41**, 39-49.
- Soulsby C, Tetzlaff D, van den Bedem N, Malcolm IA, Bacon PJ, Youngson AF (2007) Inferring groundwater influences on surface water in montane catchments from hydrochemical surveys of springs and streamwaters. *Journal of Hydrology* **333** (2-4), 199-213.
- Steinnes E, Flaten TP, Varskog P, Lag J, Bolviken B (1993) Acidification Status of Norwegian Forest Soils As Evident from Large-Scale Studies of Humus Samples. *Scandinavian Journal of Forest Research* **8** (3), 291-304.
- Stevenson FJ (1994) Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. John Wiley and Sons, New York.

- Sullivan TJ, Driscoll CT, Gherini SA, Munson RK, Cook RB, Charles DF, Yatsko CP (1989) Influence of aqueous aluminium and organic acids on measurement of acid neutralizing capacity in surface waters. *Nature* **338** (6214), 408-410.
- Sverdrup H, Martinson L, Alveteg M, Moldán F, Kronnas V, Munthe J (2005) Modeling recovery of Swedish ecosystem from acidification. *Ambio* **34** (1), 25-31.
- Tamm CO, Hallbacken L (1986) Changes in soil pH over a 50-year period under different forest canopies in SW Sweden. *Water, Air, and Soil Pollution* **31** (1-2), 337-341.
- Tamm CO, Hallbacken L (1988) Changes in soil acidity in two forest areas with different acid deposition: 1920s to 1980s. *Ambio* **17** (1), 56-61.
- Tanner RL (1990) Sources of Acids, Bases, and Their Precursors in the Atmosphere. In: Lindberg SE, Page AL, Norton SA (ed), Acid Precipitation, Volume 3 - Sources, Deposition, and Canopy Interactions, 1-17. Springer-Verlag, 175 Fifth Avenue, New York, NY 10010, New York Inc.
- Tetzlaff D, Soulsby C, Waldron S, Malcolm IA, Bacon PJ, Dunn SM, Lilly A, Youngson AF (2007) Conceptualization of runoff processes using a geographical information system and tracers in a nested mesoscale catchment. *Hydrological Processes* **21** (10), 1289-1307.
- Torres R, Dietrich WE, Montgomery DR, Anderson SP, Loague K (1998) Unsaturated zone processes and the hydrologic response of a steep, unchanneled catchment. *Water Resources Research* **34** (8), 1865-1879.
- Tørseth K and Mano S (1997) Overvaking av langtransportert forurenset luft og nedbor. Atmosfæisk tilførsel, 1996. In: SFT - Report 703/97., Norway.
- Tørseth K, Aas W, Solberg S (2001) Trends in airborne sulphur and nitrogen compounds in Norway during 1985-1996 in relation to air mass origin. *Water Air and Soil Pollution* **130** (1-4), 1493-1498.
- Tranter M, Davies TD, Wigington PJ, Eshleman KN (1994) Episodic acidification of freshwater systems in Canada - Physical and geochemical processes. *Water, Air, and Soil Pollution* **72** (1-4), 19-39.

- Ulrich B (1983) Soil acidity and its relations to acid deposition. In: Ulrich B, Pankrath J (ed), *Effects of Accumulation of Air Pollutants in Forest Ecosystems*, 127-146. Reidel, Boston.
- Ulrich B (1987) Stability, elasticity, and resilience of terrestrial ecosystems with respect to matter balance. In: Schulze ED, Zwolfer HZ (ed), *Ecological studies* 61. Effects of accumulation of air pollutants in forest ecosystems, 11-49. Springer-Verlag, Heidelberg.
- Veselý J, Hruška J, Norton SA, Johnson CE (1998) Trends in the chemistry of acidified Bohemian lakes from 1984 to 1995: I. Major solutes. *Water Air and Soil Pollution* **108** (1-2), 107-127.
- Veselý J, Majer V, Norton SA (2002) Heterogeneous response of central European streams to decreased acidic atmospheric deposition. *Environmental Pollution* **120** (2), 275-281.
- Veselý J, Majer V, Kopáček J, Norton SA (2003) Increasing temperature decreases aluminum concentrations in Central European lakes recovering from acidification. *Limnology and Oceanography* **48** (6), 2346-2354.
- Vogt RD, Muniz IP (1997) Soil and stream water chemistry in a pristine and boggy site in mid-Norway. *Hydrobiologia* **348**, 19-38.
- Vrba J, Kopáček J, Fott J, Kohout L, Nedbalová L, Pražáková M, Soldán T, Schaumburg J (2003) Long-term studies (1871-2000) on acidification and recovery of lakes in the Bohemian Forest (central Europe). *Science of the Total Environment* **310** (1-3), 73-85.
- Wenninger J, Uhlenbrook S, Tilch N, Leibundgut C (2004) Experimental evidence of fast groundwater responses in a hillslope/floodplain area in the Black Forest Mountains, Germany. *Hydrological Processes* **18** (17), 3305-3322.
- White AF, Bullen TD, Vivit DV, Schulz MS, Clow DW (1999) The role of disseminated calcite in the chemical weathering of granitoid rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63** (13-14), 1939-1953.
- Wigington PJ, Davies TD, Tranter M, Eshleman KN (1992) Comparison of episodic acidification in Canada, Europe and the United States. *Environmental Pollution* **78** (1-3), 29-35.

Wright RF, Dale T, Gjessing ET, Hendrey GR, Henriksen A, Johannessen M, Muniz IP (1976) Impact of Acid Precipitation on Freshwater Ecosystems in Norway. *Water Air and Soil Pollution* **6** (2-4), 483-499.

Wright RF, Norton SA, Brakke DF, Frogner T (1988) Experimental-Verification of Episodic Acidification of Fresh- Waters by Sea Salts. *Nature* **334** (6181), 422-424.

Zapletal M, Kuňák D, Chroust P (2007) Chemical characterization of rain and fog water in the Červenohorské sedlo (Hrubý Jeseník Mountains, Czech Republic). *Water Air and Soil Pollution* **186** (1-4), 85-96.

**Chování a látkové toky arsenu v malých lesních
povodích v době ustupující kyselé depozice**

Součástí této práce jsou následující publikace (viz. příloha):

Erbanova L, Novak M, Fottova D, Dousova B (accepted 2008) Export of Arsenic from Forested Catchments Under Easing Atmospheric Pollution. Submitted to *Environmental Science of Technology*.

Dousova B, Erbanova L, Novak M (2007) Arsenic in atmospheric deposition at the Czech-Polish border: Two sampling campaigns 20 years apart. *Science of the Total Environment* 387, 185–193.

Úvod do studia arsenu

Arsen je vysoce toxický prvek, který může v organismu vyvolat chronickou i akutní otravu. Otrava arsenem se projevuje malformacemi různých tkání, rakovinným bujením, vývojovými defekty plodu či poškozením kardiovaskulárního a nervového systému (Plant et al. 2005). Chronická otrava arsenem nejčastěji nastává dlouhodobým užíváním vody kontaminované arsenem. Ve vodě se arsen nachází v mnoha formách, zdaleka ne všechny jsou ale toxické. Toxicita arsenu rozpuštěného ve vodě roste s redukcí As^{V} na As^{III} (Cullen & Reimer 1989). Při mikrobiální methylaci pod korunami stromů se tvoří organické formy arsenu, které jsou sice méně toxické, na druhou stranu jsou více mobilní (Mandal & Suzuki 2002, Huang & Matzner 2007). Problém s podzemní vodou kontaminovanou arsenem je asi nejvíce diskutován v oblasti Bangladéše (Ahmed et al. 2004). Arsen se v této oblasti dostává do podzemní vody oxidací arzenopyritu, jehož ložiska se dostala na vzduch po snížení hladiny podzemní vody z nadměrného přečerpávání. Místní obyvatelstvo je nuceno pít vysoce závadnou vodu s koncentracemi arsenu v řádu stovek mikrogramů na litr vody. Současná limitní koncentrace arsenu pro pitnou vodu doporučená WHO je přitom $10 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (WHO 1994).

Naproti tomu atmosférický arsen je rizikový pro vodu v oblastech zatížených průmyslem, mezi které patří i horské krystalinické oblasti Českého masívu. V těchto oblastech je 98% arsenu přítomného ve vzduchu původem z antropogenních emisních zdrojů, a jen malé procento připadá na přírodní zdroje (Matschullat 2000). Více než 60% z celkového antropogenního arsenu v atmosféře pochází ze spalování uhlí v tepelných elektrárnách a hutních provozů (Cullen & Reimer 1989, Matschullat 2000, Zeng et al. 2001, Keegan et al.

2006). Emise plynů vypouštěné z tepelných elektráren nebyly v minulém století nijak redukovány, a tak veškerý arsen přítomný v uhlí skončil v atmosféře. Na zemský povrch se pak vracel jako součást kyselých depozic.

Arsen setrvává v ovzduší 7 až 10 dní (Matschulatt 2000), a je vázán na aerosolové částice menší než 2.5 μm . Naprostá většina arsenu v ovzduší je přitom obsažena v částicích o průměru menším než 10 μm (Cullen & Reimer 1989, González-Beceiro et al. 1997). Rozpustný arsen je vymyt mokrou depozicí, a ve formě deště či sněhu se dostává na zemský povrch. Nerozpustné formy arsenu zůstanou součástí suché depozice, a reprezentují asi 10 až 20% z celkového množství arsenu v atmosféře (Hallet et al. 1982, González-Beceiro et al. 1997).

Z depozice se arsen dostává do povodí, kde se stává součástí půdní zásoby arsenu. Ta část zásob, která nepochází z atmosféry je geogenního původu (Blaser et al. 2000). Určité množství arsenu zůstává v rozpuštěné formě v půdních roztocích a představuje bezprostřední riziko pro podzemní a povrchovou vodu. Zbývající arsen ze srážky je v půdě imobilizován absorpcí a adsorpcí na půdní hmotu. Arsen vytváří v půdě různé formy, jejichž míra ekologického rizika se odvíjí od jejich schopnosti se znovu mobilizovat. Rozdělení arsenu v půdě do různě mobilizovatelných forem se provádí pomocí sekvenční extrakce (Wenzel et al. 2001). Naprostá většina arsenu v půdě je vázaná v hydratovaných oxidech Fe a Al. Arsen vázaný v těchto formách je ale v podmínkách panujících na malých lesních povodích pro podzemní vodu nedostupný. Ekologicky nejrizikovější jsou rozpustitelné formy arsenu, přestože jejich podíl na celkové zásobě arsenu v půdě je malý. Množství rozpustitelného arsenu v půdě koreluje s koncentracemi arsenu v půdních roztocích (Wenzel et al. 2002). Potenciálním rizikem pro životní prostředí je také arsen vázaný na povrchy oxidů a hydroxidů Fe, Al, jílových minerálů či organických látek (Goldberg 2002). Hlavním půdním sorbentem arsenu jsou pak oxidy a hydroxidy Fe a Al, které v poměrně krátké době dokáží arsen imobilizovat (Lombi et al. 1999). Tyto formy jsou nebezpečné tím, že při změně pH/Eh v půdě může dojít k uvolnění arsenu z jejich povrchu, a ten je pak transportován do podzemních a povrchových vod. Mobilizace arsenu z těchto forem může být asociovaná například s rostoucím pH srážkové vody v době slábnoucí kyselých depozic. Poslední dvě formy tvoří sice menší část z jeho celkového množství arsenu v půdě, jsou ale hlavním donorem arsenu pro půdní a podzemní vodu.

Cílem studie bylo sledovat chování antropogenního arsenu z kyselé depozice v malých lesních povodích. Byly vyčísleny zásoby a látkové toky arsenu v půdě, pomocí kterých byl monitorován osud arsenu v povodí bezprostředně po zeslabení depoziční zátěže. Látkové toky byly vztaženy k distribuci mobilizovatelných forem arsenu v půdě. K tomu byl odhadnut podíl antropogenního arsenu z kyselé depozice na celkových zásobách arsenu v půdě. Studie arsenu se také zabývala hodnocením současné úrovně koncentrací arsenu ve vertikální i horizontální depozici v horských oblastech. Současná úroveň byla porovnána s dobou kulminujících průmyslových emisí (1984 – 1986), a z toho byla odvozena míra snížení množství arsenu v depozici po snížení průmyslových emisí.

Arsen - závěry studia

1. Maximální koncentrace arsenu v odtoku z malých lesních povodí během posledních deseti let vzrostly na dvojnásobek, a v současnosti se přibližují limitu pro pitnou vodu ($10 \mu\text{g L}^{-1}$). Rostoucí koncentrace arsenu v odtoku by mohly být způsobeny mobilizací povrchově vázaného arsenu v půdě vlivem rostoucího pH srážkové vody.
2. Dvě ze třech znečištěných povodí vykazovala značnou zápornou bilanci arsenu za posledních jedenáct let (výstup > vstup). Z plochy jednoho hektaru odtékalo z povodí průměrně 4 až 5 g arsenu za rok. Dřívější studie přitom uváděly, že arsen z depozice je v povodí zadržován.
3. Množství odtékajícího arsenu není závislé na celkovém množství arsenu v půdních zásobách, ale koreluje s velikostí odtoku.
4. Více než 78% celkového arsenu v půdě je původem z podložní horniny.
5. Koncentrace arsenu v námrazách a sněhu v Orlických horách poklesly mezi lety 1985 - 2005 více než šestnáctkrát, respektive osmkrát.

Arsen - přehled literatury

Ahmed KM, Bhattacharya P, Hasan MA, Akhter SH, Alam SMM, Bhuyian MAH, Imam MB, Khan AA, Sracek O (2004) Arsenic enrichment in groundwater of the alluvial aquifers in Bangladesh: an overview. *Applied Geochemistry* **19** (2), 181-200.

Blaser P, Zimmermann S, Luster J, Shotyk W (2000) Critical examination of trace element enrichments and depletions in soils: As, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in Swiss forest soils. *Science of the Total Environment* **249** (1-3), 257-280.

Cullen WR, Reimer KJ (1989) Arsenic speciation in the environment. *Chemical Reviews* **89** (4), 713-764.

Goldberg S (2002) Competitive adsorption of arsenate and arsenite on oxides and clay minerals. *Soil Science Society of America Journal* **66** (2), 413-421.

González-Beceiro E, González-Soto E, López-Mahía P, Prada-Rodríguez D (1997) Total arsenic and selenium levels in atmospheric particulate matter of La Coruna (Spain). *Science of the Total Environment* **208** (3), 207-211.

Hallet JP, Lardinois P, Ronneau C, Cara J (1982) Elements deposition as a function of distance from an industrial zone. *Science of the Total Environment* **25** (2), 99-109.

Huang JH, Matzner E (2007) Biogeochemistry of organic and inorganic arsenic species in a forested catchment in Germany. *Environmental Science and Technology* **41**, 1564-1569.

Keegan TJ, Farago ME, Thornton I, Hong B, Colvile RN, Pesch B, Jakubis P, Nieuwenhuijsen MJ (2006) Dispersion of As and selected heavy metals around a coal-burning power station in central Slovakia. *Science of the Total Environment* **358** (1-3), 61-71.

Lombi E, Wenzel WW, Sletten RS (1999) Arsenic adsorption by soils and iron-oxide-coated sand: Kinetics and reversibility. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* **162** (4), 451-456.

Mandal BK, Suzuki KT (2002) Arsenic round the world: a review. *Talanta* **58** (1), 201-235.

- Matschullat J (2000) Arsenic in the geosphere - A review. *Science of the Total Environment* **249** (1-3), 297-312.
- Plant JA, Kinniburgh DG, Smedley PL, Fordyce FM, Klinck BA (2005) Arsenic and selenium. In: Holland HD, Turekian KK (ed), *Treatise on geochemistry*. Elsevier. Amsterdam. 17–66.
- Wenzel WW, Kirchbaumer N, Prohaska T, Stingeder G, Lombi E, Adriano DC (2001) Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta* **436** (2), 309-323.
- Wenzel WW, Brandstetter A, Wutte H, Lombi E, Prohaska T, Stingeder G, Adriano DC (2002) Arsenic in field-collected soil solutions and extracts of contaminated soils and its implication to soil standards. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science-Zeitschrift für Pflanzenernahrung und Bodenkunde* **165** (2), 221-228.
- WHO (1994) *Guidelines for Drinking Water Quality Vol. 1*. World Health Organization. Geneva.
- Zeng T, Sarofim AF, Senior CL (2001) Vaporization of arsenic selenium and antimony during coal combustion. *Combustion Flame* **126**, 1714–1724.